

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Stéphane ROBIN

1^{re} Thèse. — Etude expérimentale de la dissolution des solides
dans les gaz comprimés et de la perturbation
des raies spectrales par la pression.

2^e Thèse. — La plasticité des métaux.

Soutenues le 17 Mai 1951 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

G. RIBAUD	}	<i>Examineurs.</i>
A. ARNULF		
B. VODAR		

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Stéphane ROBIN

1^{re} Thèse. — Etude expérimentale de la dissolution des solides dans les gaz comprimés et de la perturbation des raies spectrales par la pression.

2^e Thèse. — La plasticité des métaux.

Soutenues le 17 Mai 1951 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS

Président.

G. RIBAUD

A. ARNULF

B. VODAR

} *Examineurs.*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
1952

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FAVARD	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.	COULOMB	T Physique du Globe.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P. C. B.).
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	CHRÉTIEN	Chimie (P. C. B.).
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	P. DRACH	Zoologie.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	KASTLER	Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.	CHATELET.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI	T Génétique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BAUER	T Chimie-Physique.
JOB	T	Chimie générale.	RIVIÈRE	Géologie (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET	Biologie végétale (P. C. B.).
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	LUCAS	Physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS	Evolution des êtres organisés.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	ARNULF	Optique appliquée.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	MAX MORAND	Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET	Physique.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	DANJON	T Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.....	T Physique générale et Radioactivité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN	Biologie animale (P. C. B.).
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	EIGHORN	Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC	Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAVAL	Physique (P. C. B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	THELLIER	Physique du Globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT	Electrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER	Génétique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET	T Radio-Électricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN	Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY	T Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL.....	Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD.....	Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER	Chimie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER	T	Physiologie générale.	JUNG	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT	Physique (P. C. B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN	Chimie (P. C. B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques générales.	LICHNEROWICZ	Mathématiques.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	VASSY	Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES	Théories physiques.
			M. PRUVOST	T Géologie.
			AMIEL	Chimie (P. C. B.).
			HOCART	Minéralogie.
			MACHEBŒUF	Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU	Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX	Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....	Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire..... Ch. MONIER.



A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur le Professeur E. DARMOIS

Hommage respectueux et reconnaissant

1^{re} THÈSE

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DE LA DISSOLUTION DES SOLIDES
DANS LES GAZ COMPRIMÉS
ET DE LA PERTURBATION DES RAIES SPECTRALES
PAR LA PRESSION**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0041

INTRODUCTION

Le présent travail a pour objet principal l'étude :

- 1°) De la dissolution des corps solides dans les gaz comprimés ;
- 2°) De la déformation et du déplacement de bandes et raies d'absorption sous l'influence de la pression.

Nous avons été amenés à orienter nos recherches sur ces sujets au cours de travaux préliminaires effectués en vue de la construction d'un appareil destiné à l'étude de l'effet de la pression sur la déformation et le déplacement des bandes d'absorption des hydracides comprimés déjà étudiés à basse pression au Laboratoire par MM. VODAR ⁽¹⁰⁹⁾ et ROMAND ⁽¹¹⁰⁾. L'étude des spectres d'absorption électroniques des liquides fait en effet apparaître des phénomènes de déformation et de déplacement des bandes d'absorption lorsqu'on passe du gaz au liquide, et il semble particulièrement intéressant pour les interpréter d'étudier la variation continue qui doit se produire dans le gaz comprimé lorsqu'on augmente sa densité jusqu'à atteindre celle du liquide. Cette étude, dans le cas des hydracides exigeait la construction d'un appareil spécial (1) : ils devaient être introduits dans une cuve de quartz reliée à une membrane thermostatique, la cuve et la membrane étant placées dans la bombe. En comprimant un gaz dans celle-ci au moyen d'une pompe à huile et d'un siphon à mercure destiné à séparer l'huile du gaz, l'hydracide devait se trouver comprimé à la même pression que le gaz, par l'intermédiaire de la membrane. Les bandes d'absorption à étudier se trouvant placées dans l'ultra-violet, il fallait que le gaz compresseur soit transparent dans cette région spectrale. Des essais préliminaires effectués avec l'azote montrèrent que ce gaz devenait fortement absorbant sous une épaisseur de quelques centimètres lorsque sa pression atteignait 4 ou 500 kg par cm². L'hydrogène présentait le même phénomène, mais d'une manière moins accentuée. Divers essais de nettoyage de tous les appareils et de purification de l'azote ne réussissaient pas à améliorer sensiblement la transparence. Cet effet semblait spécifique de la pression, le même gaz absorbant beaucoup moins à 100 kg/cm² sous une épaisseur de 50 cm qu'à 1.000 kg/cm² sous une épaisseur de 5 cm, alors que la quantité de gaz absorbant était à peu près la même. Les impuretés gazeuses ne pouvaient être mises en cause, et en particulier l'absorption était à peu près indépendante de la concentration en oxygène. Cependant, l'azote liquide étant transparent dans cette région spectrale d'après CIECHOMSKI ⁽¹¹⁾, le phénomène nous semblait difficilement explicable.

Nous avons alors décidé de reconstruire totalement un nouvel appareillage, absolument métallique, et dans lequel la pression serait créée par détente de l'azote préalablement liquéfié à la pression de 150 kg/cm² dans un réservoir en acier plongé dans l'air liquide. Les fenêtres de la bombe furent simplement posées sur des embases en acier poli et les robinets furent imaginés spécialement et munis de presse-étoupes de plomb. Les différentes parties de l'appareil furent toutes étuvées à 300° C pendant plusieurs heures, avant assemblage. Dans ces conditions, nous constatâmes que l'azote ne présentait pas d'absorption notable jusqu'à 1.000 atmosphères et sous une épaisseur de 10 centimètres. La cause de l'opacité de notre gaz était alors évidente : il s'agissait de la dissolution de traces d'huile provenant du mode de compression ou du presse-étoupe graissé des robinets. Nous le vérifiâmes en introduisant dans la bombe de petites quantités d'huile puis diverses autres substances.

Le pouvoir dissolvant des gaz comprimés est connu depuis 1880, mais il fût peu étudié d'une manière quantitative. D'autre part, la méthode spectrographique, utilisée par G. RIBAUD ⁽⁹⁹⁾ dans le cas de brome liquide comprimé jusqu'à 16 atmosphères par l'air, H₂ et CO₂, ne semble pas avoir été utilisée par d'autres chercheurs. Cette méthode présente l'avantage d'opérer d'une manière statique (la mesure ne trouble pas l'équilibre de la solution) et elle permet de mettre en évidence des quantités de matières dissoutes extrêmement faibles. Il nous a semblé intéressant, en choisissant un corps solide présentant en solution des bandes d'absorption intenses, de chercher quelle pouvait être la loi de dissolution de ce solide dans quelques gaz

(1) Le laboratoire possédait déjà à cet effet une pompe à main à huile, un siphon à mercure et une bombe en acier inoxydable munie de fenêtres de quartz qui avaient été construits et installés avec la collaboration de MM. E. TRATSKINE et G. PHILBERT. Nous en avons effectué la mise au point.

comprimés. D'ailleurs, l'étude d'un solvant dont on peut à volonté faire varier la densité peut présenter un intérêt théorique dans l'interprétation des phénomènes de dissolution.

D'autre part, le manque de solvants liquides transparents au-dessous de 1.700 Å⁽⁹³⁾, nous fit penser que l'emploi des gaz comprimés comme solvants pourrait être fort utile pour l'étude du spectre d'absorption dans la région de SCHUMANN de corps difficiles à vaporiser sans décomposition. Nous avons réalisé un appareillage s'adaptant sur le spectrographe à vide mis au point par J. ROMAND⁽¹⁰⁰⁾ et avec lequel nous avons pu obtenir quelques spectres d'absorption du phénanthrène en solution dans l'argon comprimé, de 1.550 à 2.260 Å.

Il aurait été très utile de comparer la dissolution d'un corps dans un gaz comprimé avec celle du même corps dans le même gaz liquéfié. Nous avons vainement essayé de le faire avec le phénanthrène dans l'azote ou l'argon liquide, même comprimés jusqu'au voisinage de leurs points de solidification : il n'a pas semblé y avoir de dissolution sans doute à cause de la trop basse température de ces gaz liquéfiés.

L'étude des spectres du phénanthrène en solution dans différents gaz comprimés nous a permis de mettre en évidence un déplacement de ses bandes d'absorption. Ce déplacement ne nous a pas semblé conforme aux prévisions des théories existantes ; peu de mesures ayant été faites pour permettre de vérifier celles-ci, nous avons essayé de voir comment se déplacent les raies d'absorption de quelques corps de structure plus simple que le phénanthrène comme le mercure, le xénon et les métaux alcalins. Rappelons d'ailleurs que, de la mesure de la déformation, du déplacement et de la variation d'intensité des raies spectrales, on peut tirer des renseignements importants sur la nature des forces intra ou intermoléculaires. C'est le but de la « méthode des perturbations » exposée par exemple par R. FREYMAN (1) dans le cas des fréquences de vibrations et utilisée par de nombreux chercheurs. Dans le cas particulier des mesures sur les raies de résonance du mercure et des métaux alcalins, on peut déduire du déplacement et de l'élargissement, une évaluation de la constante des forces d'attraction de VAN DES WAALS. D'autre part, comme l'a montré par exemple E. DARMOIS (2), la thermodynamique statistique fait jouer un rôle important aux mesures spectrographiques dont elle déduit diverses grandeurs thermodynamiques (chaleurs spécifiques et entropie par exemple). Une étude du déplacement et de la déformation des raies spectrales d'un gaz avec la pression et la température est donc susceptible d'apporter des renseignements sur la variation de ces grandeurs et par suite sur l'équation d'état de ce gaz (3). Les mesures que nous avons effectuées dans le cas du xénon perturbé par l'argon sont déjà susceptibles d'apporter une contribution dans ce sens, mais une étude faite sur le xénon pur serait encore plus utile.

Enfin, pour étendre nos résultats à des pressions plus élevées, ce qui serait d'un gros intérêt, tant en ce qui concerne la dissolution que le déplacement des raies d'absorption, nous avons étudié et fait construire un appareillage permettant de comprimer l'azote ou l'argon à 5.000 atmosphères dans des conditions de parfaite propreté. Cet appareillage est actuellement en cours de mise au point ainsi d'ailleurs que l'appareil à étudier les hydracides dont nous avons déjà parlé.

Pour plus de clarté, nous distinguerons trois parties dans cet exposé :

- 1) *L'étude des appareils.*
- 2) *L'étude de la dissolution du phénanthrène dans les gaz comprimés.*
- 3) *L'étude de la perturbation des bandes et raies spectrales sous l'influence de la pression.*

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne. Nous sommes heureux de pouvoir remercier ici tous ceux qui nous en ont permis la réalisation. Notre reconnaissance va à M. le Professeur E. DARMOIS, qui nous a accueilli avec beaucoup de bienveillance dans le laboratoire qu'il dirige et s'est toujours intéressé à nos travaux. Que M. B. VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes-Pressions, trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous n'oublions pas non plus nos camarades ainsi que le personnel du laboratoire auprès de qui nous avons toujours trouvé une aide efficace.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique et de la Direction des Etudes et Fabrications d'Armements.

(1) *Spectre infra-rouge et structure moléculaire*. Paris, 1947.

(2) *Thermodynamique statistique*. Paris, 1949.

(3) Récemment, un projet a été conçu à l'échelle internationale pour l'étude systématique des constantes optiques des gaz perturbés par la pression en vue des applications aux calculs de leurs propriétés thermodynamiques. Un des promoteurs de ce projet est le Doyen J.-A. GOFF (Université de Philadelphie).

APPAREILLAGE POUR ÉTUDES D'ABSORPTION SPECTROGRAPHIQUE PAR LES GAZ COMPRIMÉS JUSQU'A 1.200 Kg/cm² (*)

CHAPITRE PREMIER

APPAREILS DE COMPRESSION

I. — APPAREILLAGE DE COMPRESSION PAR DÉTENTE D'UN GAZ LIQUÉFIÉ

Cet appareillage est représenté schématiquement figure 1. Il comprend essentiellement un réservoir destiné à recevoir le gaz liquéfié, une pompe, des tubes purificateurs, des manomètres et des robinets.

1) Réservoir (R).

Il est en acier demi-dur (un acier austénitique aurait été préférable, mais nous ne l'avons pas utilisé par suite de la longueur des délais de livraison). Le rapport des diamètres intérieur et extérieur a été adopté d'après les données de NEWITT (87, p. 50) sur la rupture des tubes sous pression. Il a cependant été calculé avec un coefficient de sécurité élevé, étant donné les brusques variations de température et de pression qu'il était appelé à subir. Son volume intérieur est 300 cm³ environ. Il est fermé par un

joint torique en fil d'argent de 4 mm de diamètre écrasé par un serrage énergique. Un système de poulies et de contrepoids permet de le mettre facilement en place dans l'air liquide ou dans un four.

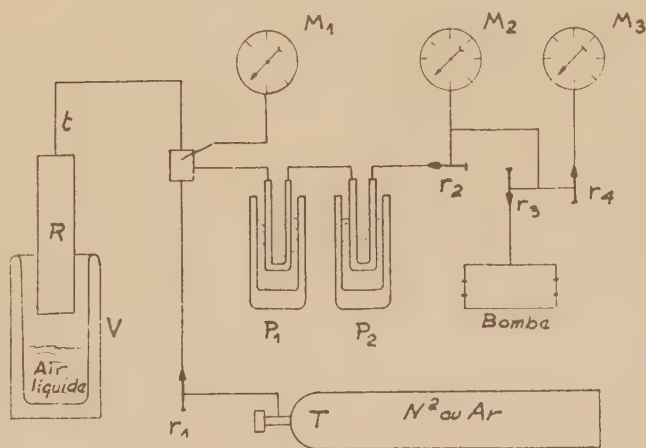


Fig. 1. — Appareillage de compression par détente d'un gaz liquéfié.

2) Robinets.

Il nous a été impossible de trouver dans le commerce des robinets résistant sans fuite à des pressions de gaz supérieures à 1.000 atmosphères ; pour étudier nos solutions non saturées de phénanthrène dans l'azote, il nous fallait une étanchéité absolue. D'autre part, il ne pouvait être question d'utiliser

(*) Cette première partie et les deux suivantes ont fait l'objet de trois articles parus dans le *Journal de Chimie Physique* 48 (1951), p. 145 ; 48 (1951), p. 501 et 49 (1951), p. 1.

comme presse étoupe, des matières organiques susceptibles de se dissoudre dans le gaz. Nous avons alors imaginé le robinet représenté fig. 2 basé sur le

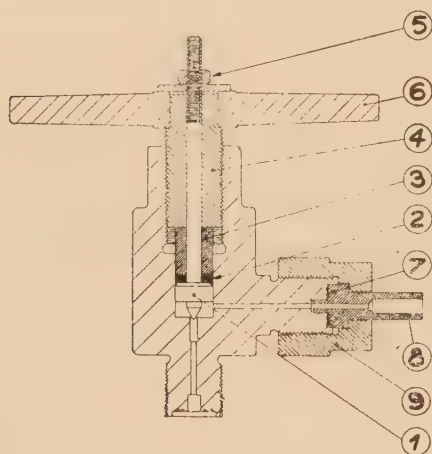


Fig. 2. — Robinet pour gaz purs comprimés à 1.000 kg/cm²

principe de « l'aire non supportée » (^a, p. 32). Repor-
tons-nous à la fig. 3. Si S est la surface à la base

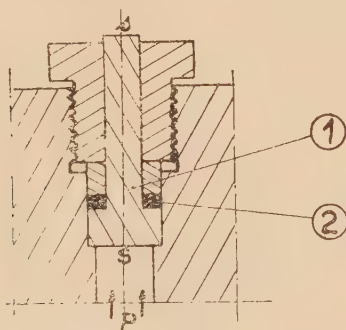


Fig. 3.

de la pièce 1 et s sa surface au sommet, la force qui tend à écraser le joint 2 est $S \times P$ et la pression dans le joint (s'il est parfaitement plastique) est $S.P/S.s$. La pression dans le joint est toujours supérieure à la pression P du gaz et toute fuite est impossible. Dans nos robinets, le joint 2 est une rondelle de plomb de 3 mm d'épaisseur ; pour qu'il ne « file » pas, les pièces 1 et 3 sont ajustées au $1/50^{\text{e}}$ de mm et leurs angles biseautés à 45° portent des anneaux en fil de cuivre de 0,8 mm de diamètre. La manœuvre du robinet s'effectue de la manière suivante (fig. 2) : Les différentes pièces du robinet étant mises en place, on écrase d'abord le joint de plomb 2 en serrant l'écrou 5 ce qui assure l'étanchéité à basse pression. Pour fermer le robinet, on tourne la clef 6 vers la droite ; le pointeau 1 poussé par l'intermédiaire du

joint et de la pièce 3 vient s'appuyer sur son siège. Pour l'ouverture, on tourne la clef 2 vers la gauche et, si la pression n'est pas suffisante pour décoller le pointeau, on retire celui-ci en vissant l'écrou 5. Le corps de ces robinets est en acier inoxydable X13 non trempé ; les pièces 1 et 3 sont en X 13 trempé à l'huile à 1000°C et recuit à 500°C ; les autres pièces sont en acier dur ordinaire. Pour éviter le grippage, nous avons adopté des aciers différents pour le corps et la pièce 4 ; nous déposons en outre un peu de graphite colloïdal sur les filets. L'étanchéité de ces robinets est parfaite et leur propreté absolue après étuvage ; leur seul défaut est d'être un peu durs à manœuvrer à cause de la grande surface de frottement du plomb sur l'acier ; mais avec une clef 6 munie de bras assez longs, cette manœuvre ne présente aucune difficulté et il est possible de les ouvrir sous 1000 atmosphères avec un débit aussi faible qu'on le désire.

3) Bombes.

Ce sont des cylindres en acier inoxydable munis de fenêtres de quartz ; l'une d'elles est représentée figure 4. Le rapport des diamètres extérieur et

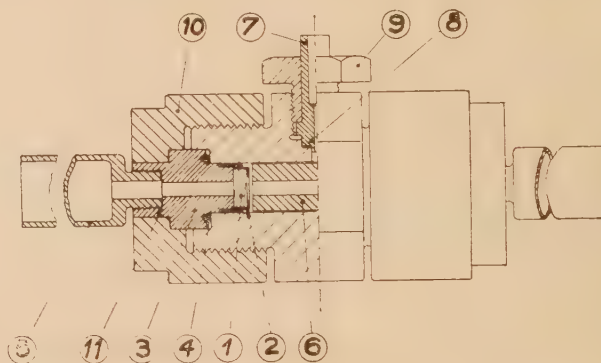


Fig. 4. — Bombe à fenêtres de quartz pour études d'absorption spectrographique.

intérieur est de 3 environ. Les extrémités sont fermées par des joints 4 toriques en fil d'argent recuit de 4 mm de diamètre, les avantages de ces joints sont de servir plusieurs fois, d'être remplacés facilement et de résister à des températures supérieures à 400°C ; leur seul inconvénient est d'exiger un serrage énergique. Le joint 8 est taillé à l'emporte-pièce dans des feuilles de plomb de 0,5 mm d'épaisseur ou, pour les températures supérieures à 300°C , dans une feuille d'argent de 0,2 mm d'épaisseur. Les fenêtres en quartz 1 sont simplement posées, sans aucune interposition de matière, sur des embases en acier inoxydable parfaitement planes et polies, percées d'un trou axial pour le passage de la lumière. Elles

sont maintenues en place par une bague de laiton 2. On se rend compte aisément de la qualité d'un tel montage de fenêtre en regardant les franges d'interférences produites par réflexion de la lumière sur les faces mises en contact de l'acier et du quartz. Nous avons obtenu très souvent des montages dans lesquels on observe une teinte uniforme ; cependant, on peut avoir une bonne étanchéité même s'il existe une ou deux franges. Bien entendu, les surfaces ne doivent porter aucune rayure. Pour obtenir une bonne planéité lors du travail optique de ces surfaces, il est bon de fixer par collage autour de la surface à polir, une rondelle de même acier ; cela évite une légère convexité sur les bords. La disposition de ces fenêtres est telle que la pression tend à les appliquer sur l'acier ; d'ailleurs, là encore, s'applique le principe de l'« aire non supportée ». Le quartz cristallisé adopté pour la fabrication de ces fenêtres a été sélectionné par nous après étude de la transparence de plusieurs blocs dans l'ultra-violet de SCHUMANN. Nous avons utilisé d'abord des disques de 25 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur posés sur un trou de 10 mm de diamètre puis des disques de 15 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur posés sur un trou de 5 mm de diamètre, ce qui nous a permis de réduire considérablement les volumes intérieur et extérieur de nos bombes. Ces fenêtres ont toujours été taillées perpendiculairement à l'axe optique du quartz. Leurs dimensions ont été adoptées après consultation des travaux de POULTER et BENZ⁽⁶⁵⁾ ; nous n'avons jamais eu de rupture sous pression.

Les bombes que nous avons utilisées permettent d'obtenir des épaisseurs de gaz comprimé variant entre 2 mm et 500 mm.

4) Tubes purificateurs à condensation.

Le gaz employé provenant des tubes commerciaux ne doit en principe renfermer aucune impureté condensable ; il peut, malgré tout, avoir subi quelques souillures, ne serait-ce que dans le robinet du tube commercial. Nous avons jugé prudent de le faire passer, juste avant son entrée dans le manomètre de mesure et la bombe, dans les pièges à condensation (P_1 et P_2 , fig. 1). Ce sont de simples tubes en acier percés d'un trou axial de 6 mm de diamètre, dans lesquels on a fortement tassé au marteau de la toile de bronze dont les fils ont 0,035 mm de diamètre. L'emploi du coton de verre pour ce remplissage s'est révélé non satisfaisant : le coton s'écrasait par tassage et était entraîné dans la bombe par le courant gazeux.

Dans les expériences faites avec l'azote, le piège est refroidi par de l'oxygène liquide ; dans les expériences faites avec l'argon, on est obligé d'employer de la glace carbonique pour éviter la solidification de l'argon.

5) Tubes de connexions.

Ce sont des tubes en acier doux de 6 mm de diamètre extérieur et 1 mm de diamètre intérieur ; ils sont reliés aux appareils par des raccords du type « Amagat » (pièces 7, 8, 9, fig. 4).

6) Manomètres.

L'idéal pour les mesures de pression est la balance de pression ; mais la faible précision de nos mesures d'absorption ne justifiait pas son emploi. Nous avons utilisé des manomètres « Bourdon » dits « de vérification », utilisés habituellement pour la vérification des manomètres ordinaires. Ils ont été étalonnés par nos soins sur une balance de pression puis soigneusement nettoyés. Ce nettoyage, dont nous reparlerons, est très long ; les manomètres devant être réétalonnés souvent, il ne pouvait être question de le refaire chaque fois. Nous avons alors adopté une méthode de comparaison. Un manomètre, de même type, était étalonné sur la balance de pression, puis raccordé par un tube assez long au robinet r_4 (fig. 1). En comprimant de l'azote dans tout l'appareil, il était facile de comparer les indications des manomètres M_1 et M_2 au manomètre étalonné M_3 . (La manœuvre du robinet r_4 permettait d'opérer de telle façon que le gaz entré dans le manomètre M_3 ne revienne jamais dans l'appareil de compression où il aurait pu entraîner des traces d'huile. Le robinet r_4 était ensuite nettoyé.)

7) Thermostats.

Lorsque la température de la bombe doit être comprise entre celle de l'air liquide et 0° C, elle est immergée dans un gaz liquéfié, un mélange de glace carbonique et d'éther de pétrole ou de la glace fondante ordinaire. Le thermostat utilisé est schématisé figure 5. Il est formé d'une boîte parallélépipédique

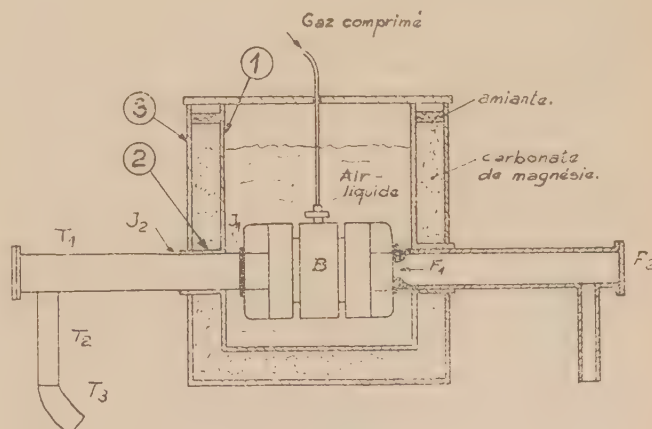


Fig. 5. — Bombe et thermostat pour basses températures.

en maillechort de 0,5 mm d'épaisseur (1) munie de deux manchons (2) et isolée d'une boîte de même forme (3) en acier, par 5 cm de carbonate de magnésie. Pour éviter le givrage des fenêtres F_1 , on fait le vide devant elles au moyen d'un tube mince T_1 en acier inoxydable portant une deuxième fenêtre de quartz F_2 . Ce tube est raccordé à la bombe par l'intermédiaire d'un joint de plomb J_1 . L'étanchéité en J_2 est assurée par un fil d'amiante enduit de graisse à vide. Pour les températures comprises entre 17 et 50° C, on conserve le même thermostat, mais on ne fait plus le vide devant les fenêtres de la bombe. Le bac en maillechort est rempli d'eau chauffée par une résistance bobinée sur le maillechort. L'étanchéité en J_2 étant assurée par du « vacoplast ». La température de l'eau est mesurée avec un thermomètre gradué de 0 à 60° C en dixièmes de degrés. Lorsque la bombe doit être portée à une plus haute température (50 à 400° C), nous avons un autre thermostat dans lequel la boîte en maillechort est remplacée par une boîte en tôle d'acier de même forme. La bombe est encore chauffée par une résistance bobinée sur cette boîte, mais sa température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique (BTE, CTE) brasé sur la bombe, la soudure étant recouverte d'amiante. Un thermomètre gradué de 0 à 450° C permet de mesurer la température de l'air environnant la bombe.

8) *Nettoyage des différentes parties avant montage.*

Les différentes pièces du réservoir, des bombes et des robinets sont soigneusement nettoyées au benzène pur ; celles qui doivent entrer en contact avec le gaz, sont ensuite étuvées à 300° C pendant plusieurs heures.

Les tuyaux sont simplement portés au rouge sur toute leur longueur à l'aide d'un chalumeau. Les pièges sont également portés au rouge, un courant d'hydrogène empêchant la toile de bronze de s'oxyder.

Il ne peut être question d'étuver les manomètres pour les débarrasser de l'huile provenant de l'étalonnage ; on les remplit d'éther de pétrole pur que l'on fait ensuite sortir en les secouant légèrement ; l'opération est répétée un grand nombre de fois, avec de temps en temps un vidage complet à l'aide d'une pompe à vide à palettes. On termine par un vidage prolongé pour enlever toute vapeur d'éther de pétrole. Ce nettoyage n'est certainement pas aussi parfait qu'un étuvage, mais on peut remarquer que le manomètre est un cul-de-sac, et il est peu probable que le gaz qui a été comprimé dans son intérieur aille ensuite dans la bombe.

9) *Recherche des fuites.*

Très souvent l'oreille suffit à détecter les fuites lorsque l'appareil renferme la pression maximum.

Nous avons essayé au début quelques produits moussants, mais ces produits laissent en séchant une couche visqueuse et quelque peu malodorante. Nous en avons limité l'emploi aux cas exceptionnels. Le plus sûr moyen de détecter une fuite, et le plus propre, est d'immerger l'appareil dans l'eau ou dans l'alcool et de voir s'il se forme des bulles de gaz quelque part. Nous sommes arrivés à avoir une étanchéité presque parfaite.

10) *Fonctionnement (voir fig. 1).*

Le réservoir R étant placé dans le vase calorifugé V, on verse de l'air liquide dans celui-ci jusqu'à ce que l'équilibre de température soit à peu près atteint (il en faut environ 20 l.). On introduit alors l'azote du tube T par le robinet r_1 ; on se rend compte que le réservoir est plein d'azote liquide lorsque le manomètre M_1 continue à indiquer la même pression après fermeture du robinet r_1 . Le réservoir est alors sorti de l'air liquide et placé dans le four ; l'augmentation de pression dans le réservoir est contrôlée par le manomètre M_1 . On peut la ralentir en retirant le réservoir du four et le remplaçant au-dessus de l'air liquide. Si le four a été préalablement chauffé, la montée de la pression peut être assez rapide : le passage de 100 à 1.200 kg/cm² ne demande pas plus de dix minutes. Les expériences terminées, on peut conserver le gaz comprimé dans le réservoir ou bien le renvoyer dans le tube T par le robinet r_1 .

La compression de l'argon s'effectue de la même manière, mais il faut éviter de trop refroidir le tube t (de 1 mm de diamètre intérieur) qui l'amène dans le réservoir, car il peut alors se former un bouchon d'argon solide qui fait croire le réservoir plein alors qu'il ne l'est pas. Nous avons quelquefois utilisé comme robinet ce bouchon d'argon ; il suffit de plonger à l'endroit voulu dans l'azote liquide le tube préalablement coudé en U.

II. — APPAREILLAGE POUR LES ÉTUDES DANS L'ULTRA-VIOLET DE SCHUMANN.

Le principe et les accessoires sont les mêmes que ceux précédemment décrits. La différence essentielle réside dans les dimensions réduites de la bombe qui ont été imposées par les dimensions de la chambre d'absorption du spectrographe à vide (¹⁰⁰). Cette bombe de 7,5 cm de diamètre et 11,5 cm de longueur était placée dans le vide sur un support spécial. Le passage dans le vide du tube amenant la pression se faisait très simplement au moyen d'une tige filetée munie de deux écrous ; en déplaçant les deux écrous, il était possible après quelques tâtonnements de faire coïncider exactement l'axe de la bombe avec celui du faisceau lumineux. L'étanchéité au vide

était ensuite assurée simplement par du « vacoplast » placé sur l'écrou extérieur.

Les fenêtres de la bombe, de 15 mm de diamètre étaient encore posées sur des embases en acier inoxydable percées d'un trou axial de 5 mm. Leur épaisseur était de 5 mm pour le quartz et de 7 mm pour le fluorure de lithium et la fluorine. Toutes ces fenêtres résistent à des pressions répétées de 1.000 atmosphères. Celles de fluorures présentent après compression à 1.000 atmosphères des stries parallèles très fines ; leur examen au microscope polarisant fait apparaître des marbrures qui n'existaient pas avant compression. Les stries sont probablement dues à un glissement relatif des plans de clivage ; nous avons essayé de faire tailler des fenêtres parallèlement à ces plans de clivage, mais un bon poli est plus difficile à obtenir. A deux reprises, nous avons également observé des fêlures sur la face en contact avec l'acier, mais dans la région non supportée et limitées à cette région.

Notons que dans ces expériences, la moindre fuite de la bombe était constatée immédiatement par la perturbation de la qualité du vide dans le spectrographe.

III. — APPAREIL DE COMPRESSION AVEC POMPE A HUILE ET SIPHON A MERCURE.

Cet appareillage a été utilisé seulement pour faire des mesures sur l'hydrogène qui est difficile à liquéfier. C'est un montage assez rudimentaire ne comportant pas les perfectionnements décrits par d'autres auteurs (⁷⁹), car il n'a été utilisé que dans un petit nombre d'expériences (fig. 6).

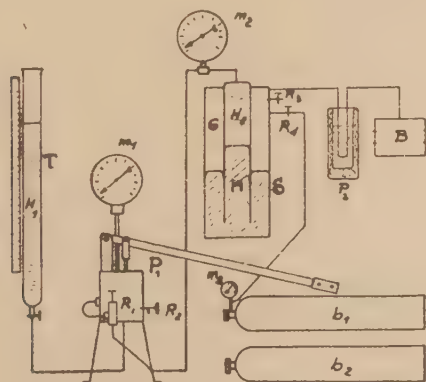


Fig. 6. — Appareillage de compression avec pompe à huile et siphon à mercure.

1) Accessoires.

Les bombes, tuyaux, thermostats, manomètres sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

Le siphon S est un réservoir en acier muni d'un tube concentrique qui le divise en deux parties. L'ensemble renferme un volume de mercure M calculé de telle sorte que le volume initial de gaz G à comprimer soit maximum sans que l'huile H₂ puisse déborder le tube concentrique par le bas, lorsque le mercure remplit tout le volume destiné au gaz. La hauteur du mercure dans le siphon est connue seulement d'après le volume injecté ; ce volume doit être mesuré avec précision à l'aide d'un tube gradué T qui sert de réservoir d'huile.

La pompe à main P₁ permet de comprimer directement l'huile de 1 à 1.500 atmosphères. Une partie assez longue du tuyau reliant la bombe au siphon est refroidie dans l'azote liquide (P₂).

2) Fonctionnement (fig. 6).

On introduit le gaz à comprimer dans le siphon et la bombe par le robinet R₄ ; pour que la pression initiale de ce gaz soit maximum, on opère avec deux tubes b₁ et b₂, l'un servant constamment au remplissage, et l'autre n'étant utilisé qu'au dernier moment pour élever la pression initiale à 150 atmosphères. On ferme ensuite le robinet R₄ et l'on comprime l'huile avec la pompe. Les pressions sont mesurées par les manomètres m₁ et m₂.

IV. — PROJET D'APPAREIL POUR L'ÉTUDE DES HYDRACIDES COMPRIMÉS.

Le but de cet appareil représenté schématiquement figure 7, est de servir à mesurer l'absorption des hydracides comprimés. Il s'agit de faire pénétrer ClH par exemple dans la cuve en quartz 18 sans qu'il puisse entrer en contact avec des corps susceptibles de le souiller, de fermer le tuyau d'amenée par un pointeau de platine irridié résistant à 1.000 atm. et de transmettre à l'acide la pression d'un gaz transparent dans la région spectrale utilisée (azote par exemple), par l'intermédiaire d'une membrane thermostatique en argent.

La cuve 18 et la membrane 17 sont placées dans une bombe en acier inoxydable en forme de T ; les joints 12 sont en plomb, du type à « aire non supportée » ; les fenêtres 11 et leur montage sont analogues à ceux décrits précédemment. Les pièces 13 permettent de faire le vide devant les fenêtres pendant le refroidissement.

Cette bombe est surmontée d'un robinet d'aspect assez compliqué, dont le seul but est de faire passer l'acide du tube d'arrivée en argent 1 dans le tube en argent 7 par l'intermédiaire du pointeau 4 et de son siège 5 en platine irridié. Les mouvements de ce pointeau sont rendus possibles grâce à la membrane d'argent 2.

Le principe du fonctionnement est le suivant : la bombe étant refroidie suffisamment, on fait arriver par 1 une quantité connue de ClH qui se condense

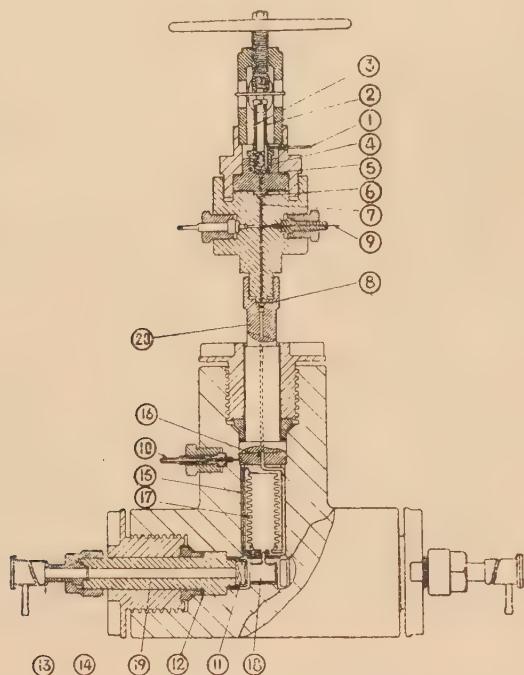


Fig. 7. — Appareillage pour l'étude des hydracides comprimés.

dans la cuve et la membrane, préalablement vidées. Le pointeau 4 est fermé. On fait alors varier la température de la bombe et la pression d'azote arrivant en 10, de telle sorte que l'équilibre de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane n'oblige pas celle-ci à des déformations susceptibles de l'abîmer. Ces déformations sont mesurées par la variation de résistance d'un fil 15 sur lequel se déplace un curseur fixé à la membrane. Pour pouvoir mesurer cette résistance, des entrées de courant 9 sont prévues.

Cet appareillage, qui est entièrement réalisé, et dont la mise au point est en cours (en collaboration avec M. OKSENGORN) sera décrit ultérieurement avec plus de détails.

V. — PROJET D'APPAREILLAGE POUR COMPRIMER LES GAZ DE 1.000 A 5.000 KG/CM².

Notre mode de compression par détente des gaz liquéfiés cesse d'être utilisable quand la densité du gaz comprimé approche de celle du liquide. Cet appareillage en cours de mise au point permettra de passer de 1.000 à 5.000 atmosphères.

1) Principe.

L'installation comprend essentiellement une bombe résistant à 5.000 kg/cm² (fig. 8) et un siphon à membrane (fig. 9). La bombe et la partie supérieure du siphon (2, fig. 9) sont remplis de gaz à 1.000 kg/cm² par détente du gaz liquéfié. La pression de ce gaz dans la bombe est ensuite portée de 1.000 à 5.000 kg/cm² par injection d'huile à la base du siphon (en 4, fig. 9). Cette huile provient de la presse appartenant à la balance de pression dont nous avons parlé à propos du tarage des manomètres. La pression est mesurée avec une bonne précision directement à l'aide de cette balance de pression.

2) Bombe.

La bombe représentée figure 8 est analogue à celle que nous avons déjà décrite en ce qui concerne le

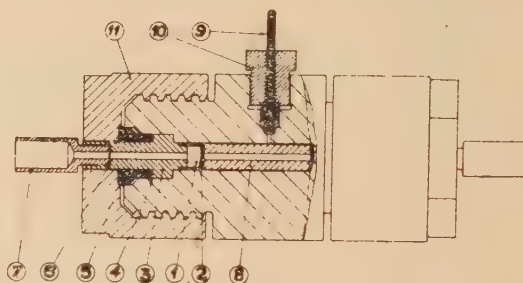


Fig. 8. — Bombe pour études d'absorption spectrographique, jusqu'à 5.000 kg/cm².

montage des fenêtres 1, mais les joints sont tous du type à « aire non supportée » ; elle est en acier inoxydable trempé. Un jeu d'embases 3 permet d'obtenir différentes épaisseurs de gaz comprimé allant jusqu'à 10 cm. Un jeu de pièces de remplissage 8 permet de réduire au minimum le volume de gaz comprimé.

3) Siphon.

Représenté figure 9, il est en acier spécial trempé et mesure 2 mètres de hauteur. L'huile 4 est séparée du gaz 2 par une membrane thermostatique en acier inoxydable de 42 mm de diamètre extérieur. Cette membrane, trop longue pour être faite d'une seule pièce, est formée de plusieurs tronçons soudés par résistance électrique. Elle a été réalisée par la « Fabrique de tuyaux métalliques flexibles » (Lucerne). Elle renferme du mercure destiné à remplir les volumes inutiles et dont le volume est calculé de telle sorte que, lorsque la membrane est à fond de course vers le haut, il remplisse complètement l'espace 2 réservé au gaz. Les déplacements de la membrane sont contrôlés par des contacts électriques

grâce aux entrées de courant 18. La disposition de la membrane a été choisie de telle sorte que le mercure ne soit pas en contact avec les parois du siphon, ce

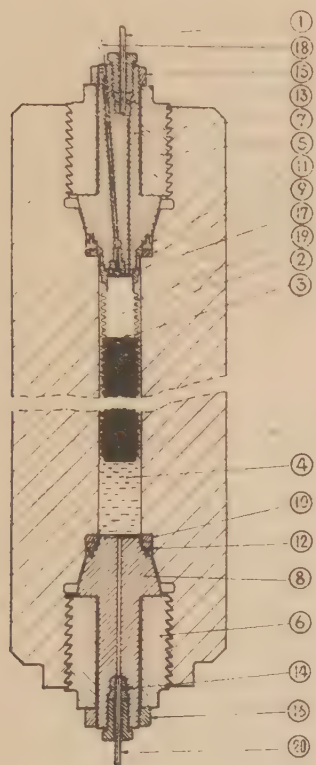


Fig. 9. — Siphon à membrane (5.000 kg/cm²).

qui créerait des dangers de rupture sous forte pression (BRIDGMAN (*, p. 94). La disposition des joints du type "à aire non supportée" 11 et 13 est telle que la pression dans ceux-ci ne devienne pas excessive (danger de rupture (*, p. 33 et 91).

CHAPITRE II

MONTAGE OPTIQUE ET ÉTUDE DES SPECTRES

1°) Sources.

Dans l'ultra-violet, nous avons utilisé la lampe à hydrogène CHALONGE, un milliampèremètre permettant de maintenir le courant (environ 100 milliampères) constant à 0,5 % près à l'aide de rhéostats.

Dans le visible, une lampe de phare d'automobile fonctionnant sous 12 volts et alimentée par une bat-

terie d'accumulateurs nous a donné de bons résultats ; l'intensité du courant de cette lampe (environ 1,2 ampères) était encore maintenue constante à 0,2 % près à l'aide de rhéostats.

Pour mesurer les longueurs d'onde, chaque spectre était encadré par celui de l'étincelle condensée entre pointes de cuivre ; cette opération se faisait sans remuer le châssis, au moyen d'un cache spécial placé devant la fente du spectrographe.

2°) Lentilles.

Dans l'ultra-violet moyen, ce sont des lentilles ordinaires en quartz disposées de telle sorte que la lumière vienne converger au centre de la bombe. Cette convergence a été calculée pour $\lambda = 2.500 \text{ \AA}$, d'après les distances focales de nos lentilles mesurées dans le visible, et la dispersion du quartz.

Dans le visible, ce sont des objectifs achromatiques.

3°) Spectrographes.

Dans l'ultra-violet, nous avons utilisé un petit spectrographe HILGER dont la dispersion est d'environ 30 Å par mm vers 2.500 Å.

Dans le visible, nous avons utilisé un spectrographe HUET type A (de la Société Générale d'Optique) permettant de photographier le spectre de 3.850 à 8.500 Å avec une dispersion de 12 Å/mm vers 4.000 Å et 50 Å/mm vers 5.900 Å. Les fentes avaient une largeur inférieure à 0,1 mm avec le spectrographe HILGER et 0,04 mm avec le spectrographe HUET.

Les temps de pose, toujours supérieurs à 20 secondes, étaient mesurés au 1/5^e de seconde.

4°) Plaques photographiques.

Dans l'ultra-violet, nous avons utilisé pour tous nos réglages et quelquefois pour les mesures des plaques GUILLEMINOT « Super-Fulgur » sensibilisées au salicylate de soude par étalement au moyen d'un tampon de coton d'une solution à 2 % dans l'alcool méthylique. Ces plaques présentent un grand contraste et sont peu fragiles. Nous leur avons cependant préféré pour la plupart de nos mesures les plaques Ilford Q₁. Leur rapidité, très inférieure à celle des plaques Superfulgur sensibilisées, était cependant suffisante pour nous permettre d'opérer avec un temps de pose raisonnable.

5°) Etude des spectres.

Le coefficient d'extinction d'une substance est défini par

$$k = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

(l étant l'épaisseur de la substance absorbante) et la densité optique par

$$d = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

I_0 et I étant respectivement les intensités de la lumière émergente de la cuve vide et de la cuve remplie de la substance. Lorsque la densité optique se rapporte à 1 cm d'épaisseur, elle se confond avec le coefficient d'extinction. Dans le cas général, les intensités I_0 et I doivent être corrigées des pertes par réflexion sur les faces internes des fenêtres, pertes qui ne sont pas les mêmes dans le cas de I_0 et de I , à cause de la différence d'indice des substances qui se trouvent entre ces deux faces lors de la mesure de I_0 et de celle de I . Dans le cas de gaz faiblement comprimés, ces corrections sont inutiles à cause des faibles indices de réfraction de ceux-ci. Nos gaz étant fortement comprimés, une correction peut être nécessaire. Nous allons calculer l'ordre de grandeur de cette correction.

Soit une épaisseur l de gaz limitée par deux fenêtres de quartz, si I_0 est l'intensité de la lumière incidente,

a_1 le facteur de transmission du dioptré gaz-quartz dans le cas du gaz sous 1 atmosphère ;

a_p ce facteur de transmission sous p atmosphères

k le coefficient d'extinction sous 1 atmosphère ;

k_p ce même coefficient sous p atmosphères ;

on voit immédiatement (fig 10) que l'intensité de la lumière émergente sera :

$$I_1 = (a_1)^2 I_0 10^{-k_1 l} \quad \text{pour le gaz à 1 atm.}$$

$$I_p = (a_p)^2 I_0 10^{-k_p l} \quad \text{pour le gaz à } p \text{ atm.}$$

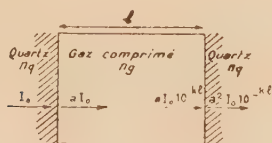


Fig. 10.

k_1 est très voisin de 0 donc :

$$I_p/I_1 = (a_p/a_1)^2 10^{-k_p l}$$

$$\text{ou} \quad k_p = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_1}{I_p} + \frac{2}{l} \log_{10} \frac{a_p}{a_1}$$

$$\text{Évaluons l'ordre de grandeur du terme} \quad \frac{2}{l} \log_{10} \frac{a_p}{a_1}$$

Si n_q et n_g sont les indices du quartz et du gaz,

$$a_1 = 1 - \left(\frac{n_q - n_g^1}{n_q + n_g^1} \right)^2 \quad a_p = 1 - \left(\frac{n_q - n_g^p}{n_q + n_g^p} \right)^2$$

Pour $\lambda = 2.450 \text{ \AA}$ (longueur d'onde de nos mesures) $n_q \approx 1,6$.

D'autre part, une extrapolation des mesures de MICHELS, LEBESQUE et DE GROOT⁽⁸⁰⁾ par la formule de dispersion de CAUCHY montre que l'indice de l'azote comprimé à 1.000 atm. est voisin de 1,15 pour $\lambda = 2.450 \text{ \AA}$ à 25° C.

Nous obtenons :

$$a_1 = 0,948 \quad a_{1000} = 0,973$$

Donc, à 1.000 atmosphères :

$$k_{1000} = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_1}{I_p} + \frac{0,022}{l}$$

Le terme 0,022/ l est négligeable aux erreurs d'expériences près pour toute épaisseur de gaz supérieure à 0,5 cm (*).

Nous avons d'ailleurs vérifié que sous 5 cm d'épaisseur les spectres d'absorption de l'azote à 1, 250, 500 et 1.000 kg/cm² sont identiques à 2 % près. Dans ces conditions, il suffit de faire une mesure sur la bombe renfermant une pression de gaz de 1 kg/cm² (I_1) et une mesure sur la bombe (de longueur l) renfermant la solution gazeuse à étudier (I_p) pour obtenir le coefficient d'extinction k_p . La comparaison de I_p à I_1 était obtenue par gradation de la plaque au moyen de cinq grilles d'absorption interposées sur le faisceau.

La comparaison de deux spectres de la bombe pris au début et à la fin de la mesure permettait de se rendre compte que l'intensité de la source n'avait pas varié et que rien n'avait été perturbé dans l'installation optique.

Les grilles sont celles qui furent utilisées par TRÉHIN⁽¹⁰⁴⁾, puis par VODAR⁽¹⁰⁹⁾. Leurs densités optiques ont été mesurées avec précision par plusieurs méthodes⁽¹⁰⁹⁾. Les plaques ont été passées au microphotomètre CHALONGE suivant la technique classique déjà décrite par exemple par TRÉHIN⁽¹⁰⁴⁾. Par des interpolations faites sur ces enregistrements, on obtient la densité optique de l'absorbant.

(*) Remarquons que cette influence due aux réflexions tend à faire paraître la densité optique de la solution plus faible qu'elle n'est en réalité. Par contre, si notre gaz solvant était un peu absorbant (soit naturellement, soit par dissolution d'une trace d'impureté), nous observerions une densité optique trop grande. Il peut donc y avoir compensation.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA DISSOLUTION DU PHÉNANTHRÈNE DANS LES GAZ COMPRIMÉS

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Avant de commencer l'exposé de notre travail personnel, il nous semble utile de donner un aperçu de ce qui a été fait sur la dissolution dans les gaz comprimés.

1) Premiers travaux.

Le phénomène fut découvert, en 1879, par HANNAY et HOGGHART⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾ à l'occasion d'études sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Il fut observé à nouveau en 1889 par CAILLETET et COLLARDEAU⁽¹¹⁾ qui en donnèrent une explication erronée corrigée par VILLARD⁽¹⁰⁸⁾. D'autres observateurs constatèrent le phénomène de dissolution dans les gaz à l'occasion de diverses mesures, notamment celles relatives à l'influence des corps dissous sur le point critique (PICTET⁽⁹²⁾), M. CENTNESZWER⁽¹²⁾ de la conductibilité des solutions (FRANKLIN et KRAUS⁽²⁹⁾) ou de la variation de volume des gaz par mélange. (BRAUN⁽⁶⁾).

2) Mesures quantitatives.

Cependant, tous ces résultats sont qualitatifs et ceux qui les annoncent ne semblent généralement pas avoir connaissance de l'augmentation de la tension de vapeur due à la pression exercée par le gaz. Cette action a été calculée en 1881 par POYNTING⁽⁹⁶⁾. Les

mesures quantitatives ne commencèrent que vers 1912 ; SANDER⁽¹⁰²⁾, étudiant la solubilité de CO² dans l'éther jusqu'à 140 atmosphères, examine la composition de la phase gazeuse. POLLITZER et STREBEL⁽⁹⁴⁾ étudient l'influence de l'air, N², H², CO² sur les vapeurs saturantes de H²O et CO², jusqu'à 200 atmosphères. D'autres recherches ont un but industriel direct relatif à la fabrication de l'ammoniac ; tels sont les travaux de LARSON et BLACK⁽⁶¹⁾ sur la concentration de NH³ liquide dans un mélange de N² et H² comprimés jusqu'à 1.000 atmosphères, de BARTLETT⁽²⁾ sur la concentration de l'eau dans N², H² et un mélange de ces gaz comprimés jusqu'à 1.000 atmosphères (l'eau étant une impureté dans la synthèse de NH³). La dissolution de l'eau fut étudiée ensuite dans CO² jusqu'à 700 atmosphères par WIEBE et GADDY⁽¹¹⁴⁾, ⁽¹¹⁵⁾ et dans N² jusqu'à 300 atmosphères par SADDINGTON et KRASE⁽¹⁰¹⁾. Le système benzène-azote a fait l'objet de plusieurs études : LEWIS et LUCKE⁽⁶³⁾ jusqu'à 98 atmosphères, MILLER et DODGE⁽⁸³⁾ jusqu'à 300 atmosphères, puis KRICHEVSKY et GAMBURG⁽⁶²⁾ jusqu'à 1.100 atmosphères ; la concordance des résultats n'est pas toujours parfaite⁽⁸³⁾. La concentration de CS² dans CO², N², H² jusqu'à 90 atmosphères a été mesurée par EUKEN et BRESLER⁽²²⁾. BRAUNE et STRASSMAN⁽⁷⁾, dans leurs recherches sur la solubilité l'iode dans CO² gazeux jusqu'à 50 atmosphères semblent être seuls à avoir étudié la dissolution d'un solide stable dans un gaz et cherché à relier cette solubilité à celle du solide dans le gaz liquéfié. Quelques travaux sur la dissociation d'un solide complexe sous la pression d'un gaz étranger sont à rapprocher de la dissolution d'un solide dans un gaz. Tels sont ceux de MAC HAFFIE⁽⁶⁸⁾ sur (SO⁴Na², 10 H²O + x SO⁴Na²) sous une pression d'air, et ceux

de FIELD ⁽²⁵⁾, PERKINS ⁽⁹¹⁾, LURIE et GILLESPIE ⁽⁶⁷⁾ sur $(\text{BaCl}_2, 8 \text{ NH}_3 + x \text{ BaCl}_2)$ sous des pressions de différents gaz (He , A , N_2 , H_2) ne dépassant pas 150 atmosphères. Citons enfin les travaux récents de KRICHEVSKY et KOROLEVA ⁽⁵⁵⁾ sur les systèmes méthanol- N_2 , H_2 , CH_4 et CO_2 jusqu'à 700 atmosphères; de BOLSHAKOV et LEBEDEVA ⁽⁵⁾ sur la concentration de NH_3 dans un mélange de méthane et d'azote comprimés jusqu'à 600 atmosphères sur NH_3 liquide; de DIEPEN et SCHEFFER sur la solubilité du naphthalène ⁽¹⁹⁾ et de l'eau ⁽²⁰⁾ dans l'éthylène supercritique; de IPATEV, TEODOROVITCH, BRESTKINE, ARTEMOVITCH ⁽⁴⁶⁾ sur le système $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2$ comprimé jusqu'à 3.000 atmosphères. Nous aurons l'occasion de comparer nos résultats à ceux obtenus par plusieurs de ces auteurs.

3) Méthodes de mesures.

Presque toutes les mesures citées ci-dessus ont été faites par une méthode dynamique: le gaz comprimé est saturé de solide ou de liquide dans des tubes placés dans un thermostat dont la température est maintenue constante. Il est ensuite conduit par des tubes dont la température est supérieure à celle du thermostat (pour que le corps dissous ne se dépose pas) jusqu'à un robinet de détente. Ramené à la pression atmosphérique, mais maintenu à une température telle que le corps dissous soit totalement vaporisé, le mélange passe dans une série de tubes où le corps dissous est condensé ou retenu par un composé chimique; le gaz est ensuite dirigé vers un gazomètre où l'on mesure son volume. Pour connaître la quantité de corps dissous dans ce volume de gaz, il suffit de peser les tubes dans lesquels il a été retenu ou de faire l'analyse quantitative de leur contenu. Rarement les chercheurs s'écartent beaucoup de ce procédé; quelques-uns cependant ⁽²⁶⁾ ⁽⁹¹⁾ ⁽⁶⁷⁾ opèrent avec une méthode statique en prélevant un échantillon de la phase gazeuse au moyen d'une petite bombe et d'un système de robinets; EUKEN et BRESLER ⁽²²⁾ analysent leurs gaz détendus à l'aide d'un interféromètre préalablement étalonné avec des mélanges gazeux de composition connue.

4) Explications théoriques.

Au point de vue théorique, beaucoup de chercheurs se contentent d'expliquer qualitativement leurs résultats ⁽¹¹⁴⁾ ⁽¹¹³⁾ ⁽⁸³⁾ ⁽⁵¹⁾; il ne semble pas exister de bonne équation permettant de prévoir la quantité de vapeur contenue dans un gaz comprimé sur un solide ou un liquide. L'équation de POYNTING s'est révélée dès le début insuffisante, même à basse pression (elle ne tient pas compte de la nature du

gaz compresseur, la pression étant supposée exercée par un piston). La loi de DALTON, même modifiée par GIBBS et la règle de LEWIS et RANDALL, même modifiée par GILLESPIE ⁽³⁵⁾ sont vite en défaut lorsque la pression s'élève ⁽¹⁰¹⁾ ⁽⁶⁷⁾ ⁽⁵⁾. Les équations dérivées de l'équation d'état des gaz de VAN DER WAALS ⁽⁹¹⁾ ne peuvent pas être rigoureuses pour des pressions dépassant quelques centaines d'atmosphères. VAN LAAR ⁽¹⁰⁵⁾ propose une équation d'état complexe pour le mélange de gaz en équilibre avec une phase condensée; cette équation compliquée, lui permet d'expliquer les résultats de BARTLETT ⁽²⁾, mais elle ne semble pas avoir été appliquée dans d'autres cas. KRICHEVSKY et HASANOWA ⁽⁵²⁾ proposent aussi une équation qui serait en bon accord avec l'expérience dans le cas des solutions d'eau dans l'air, H_2 , N_2 , CO_2 ⁽⁵²⁾ de NH_3 dans H_2 et N_2 et de méthanol dans N_2 , H_2 , CO_2 et CH_4 ⁽⁵⁵⁾, mais cette équation ne peut s'appliquer qu'à un corps dissous possédant un moment dipolaire.

CHAPITRE II

NOS MESURES SUR LA DISSOLUTION DANS LES GAZ COMPRIMÉS

1) Quelques corps solubles (dans l'azote comprimé à 17°C, jusqu'à 1.000 atmosphères).

Nous n'avons examiné qu'un nombre très limité de corps. Les huiles, et en particulier celle de pompe à vide à palettes et l'huile de silicone des pompes à diffusion (à très faible tension de vapeur) se dissolvent suffisamment bien dans l'azote comprimé pour occasionner une absorption particulièrement importante au-dessous de 2.200 Å. L'anthracène, le phénanthrène, le camphre présentent des spectres caractéristiques, avec des bandes d'absorption dans l'ultra-violet moyen.

L'iodure de potassium n'entraîne aucune absorption notable. Ce corps est pourtant très absorbant en solution dans cette région spectrale; il est probable qu'il ne se dissout pas dans l'azote, solvant non polaire. Nous avons également tenté de dissoudre Na dans H_2 ; ce qui semblait peut-être possible d'après les idées de HANNAY et HOGGHART ⁽³⁸⁾, mais à 17°C, nous ne sommes pas parvenus à obtenir les raies d'absorption de Na dans H_2 ni dans N_2 .

2) Phénanthrène et gaz solvants.

Nous avons choisi le phénanthrène comme corps dissous car il présente de belles bandes d'absorption dans l'ultra-violet moyen notamment vers 2.450 Å et vers 2.850 Å. D'autre part, sa tension de vapeur semble assez faible pour le solide (*). Nous en avons utilisé plusieurs échantillons dont l'un nous a été aimablement donné par le Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France (**).

L'azote nous a été fourni pur et sec par la Société « Air Liquide »; l'analyse faite par le laboratoire de cette société prouvait que ce gaz renfermait moins de 0,1 % et quelquefois moins de 0,01 % d'oxygène et très peu d'argon. Nous avons vérifié qu'à 17°C, une épaisseur de 42 cm de ce gaz comprimé à 1.000 atmosphères présente une densité optique inférieure à 0,11 pour une longueur d'onde voisine de $\lambda = 2.450$ Å. Une épaisseur d'environ 5 cm de ce gaz peut donc être considérée comme non absorbante aux erreurs d'expérience près; une correction ne s'impose que pour les épaisseurs supérieures à 10 cm.

L'argon fourni par la même société sous le nom d'« Argon S₁ » renferme moins de 0,01 % d'oxygène et 1 % d'azote. Comprimé à 1.000 atmosphères et sous 45 cm d'épaisseur, il présente une densité optique inférieure à 0,10 pour $\lambda = 2.450$ Å.

L'hydrogène est du type commercial ordinaire fourni par la Société « Oxhydrique Française »; nous nous sommes contentés de vérifier qu'il n'absorbait pas à 1.000 atmosphères sous 5 cm d'épaisseur dans la région spectrale utilisée pour faire nos mesures ($\lambda \neq 2.850$ Å).

3) Méthode de mesure.

Elle est basée sur la loi de BEER qui suppose la densité optique de la solution d'un corps dissous dans un solvant transparent, proportionnelle à la concentration de ce corps dissous (l'épaisseur restant constante). Cette loi n'est pas valable pour de fortes concentrations, mais elle est incontestable pour des concentrations aussi faibles que celles de nos solutions gazeuses.

(*) Nous n'avons pas trouvé de valeur exacte dans la littérature pour une température inférieure à 98°C. Mais, par extrapolation des mesures de MORTIMER et MURPHY (**), elle doit être de l'ordre de 0,5 mm de mercure à 100°C alors que celle du naphthalène par exemple est voisine de 20 mm à la même température.

(**) Que Monsieur le Professeur DUFRAISSE veuille bien trouver ici l'expression de toute notre gratitude.

Nos mesures ont été faites sur deux bandes aux environs de 2.450 et 2.850 Å pour lesquelles nous avons vérifié à l'aide d'un spectrographe moyen HILGER dont la dispersion est d'environ 7 Å/mm vers 2.450 Å et 15 Å/mm vers 2.850 Å que les bandes correspondantes pour le spectre de la vapeur du phénanthrène dans le vide n'étaient pas résolubles en raies. Dans le cas d'une bande résoluble, mais non résolue, on sait en effet ⁽⁸⁸⁾ ⁽⁷⁵⁾ que les lois de LAMBERT et de BEER ne s'appliquent pas à cause des régions de transparence entre les raies. D'ailleurs si, ce qui est peu probable, ces bandes étaient résolubles en raies de largeur égale à une fraction d'angström suffisamment petite pour que nous ne puissions pas la mettre en évidence, l'élargissement sous l'effet de la pression, rendrait vite la bande non résoluble.

Cependant, l'étude des solutions saturées ne donne pas directement la courbe de dissolution; il faut tenir compte de l'effet spécifique de la pression sur le coefficient d'extinction du phénanthrène. Cet effet doit être mesuré par l'étude de solutions non saturées renfermant une quantité constante de phénanthrène, totalement dissoute à 200 atmosphères par exemple et dans lesquelles on fait varier la pression par introduction de gaz comprimé pur.

A une même température, la courbe de dissolution sera obtenue à un facteur constant près, en faisant pour chaque pression le rapport des densités optiques de la solution saturée et de la solution non saturée pour les maxima d'absorption d'une même bande.

4) Solutions saturées.

Pour introduire le phénanthrène dans la bombe, nous le déposons par fusion sur la face interne d'un tube de verre ouvert aux deux extrémités dont le diamètre extérieur était un peu inférieur au diamètre intérieur de la bombe. Avant de commencer l'expérience, la bombe était débarrassée de l'oxygène qu'elle était susceptible de renfermer par deux ou trois remplissages successifs d'azote à 100 atmosphères.

Lorsque la fraction molaire de phénanthrène dans la phase gazeuse croît avec la température et la pression, la saturation à la pression maximum peut être effectuée par un chauffage momentané de la bombe à une température supérieure à celle de la mesure. En travaillant ensuite toujours en décompression, la solution reste saturée. La comparaison des spectres pris à des intervalles de temps variables permettra de se rendre compte que la saturation était bien atteinte à la pression maximum ou que l'équilibre était atteint aux pressions inférieures. Nos résultats montreront que cette manière de procéder est applicable dans le cas de l'azote et de l'argon, pour toutes les pressions supérieures à

150 atm. (fig. 19), c'est-à-dire sur tout l'intervalle de pressions pour lequel nous avons tracé les courbes de dissolution dans N_2 . Pour les pressions inférieures à 150 atm., la méthode de décompression pour maintenir le gaz à l'état de saturation ne se justifie plus toujours puisque la fraction molaire y passe par un minimum. Mais l'identité de plusieurs spectres pris

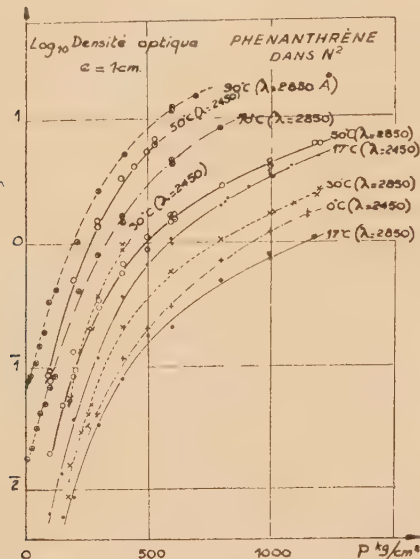


Fig. 11.

à l'équilibre à des intervalles de temps suffisants permet encore de se rendre compte si la saturation est complète.

Nous avons effectué ces mesures en employant plusieurs épaisseurs de gaz comprimé avec différentes bombes (environ 2 mm, 6 mm, 50 mm et 420 mm). Malgré ces grandes différences d'épaisseur, nous avons dû utiliser deux bandes d'absorption aux environs de 2.450 et de 2.850 Å, le rapport des densités optiques des maxima de ces deux bandes était voisin de 5. Cela, afin d'éviter l'emploi de bombes très longues ou destinées aux épaisseurs de gaz très faibles, pour lesquelles on rencontre des difficultés de réalisation. Au-dessus de 70°C, il aurait fallu pour couvrir tout l'intervalle de pression, de 1 à 1.200 atmosphères utiliser une troisième bande d'absorption plus proche du visible. Les résultats expérimentaux obtenus avec N_2 , rapportés à une épaisseur de 1 cm, de solution sont représentés fig. 11; nous avons porté en abscisses la pression et en ordonnées le logarithme de la densité optique afin de grouper toutes les courbes sur une même figure. La

figure 12 représente les résultats expérimentaux obtenus avec l'argon à 17° C et l'hydrogène à 50° C.

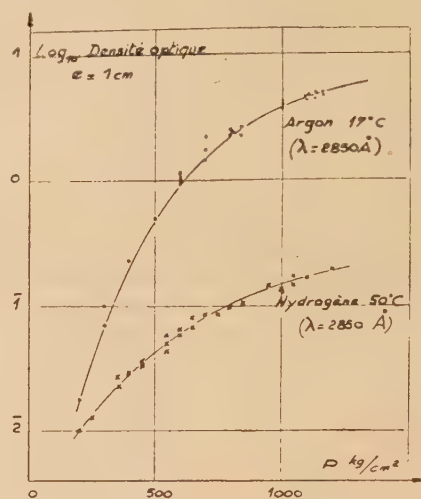


Fig. 12.

5) Solutions non saturées.

a) Ordre de grandeur de la concentration de nos solutions gazeuses.

Pour réaliser les solutions non saturées, il était indispensable de savoir quel était l'ordre de grandeur de la quantité de phénanthrène à introduire dans la bombe pour être sûr qu'elle soit totalement dissoute à 200 atm. par exemple. Nous avons procédé par comparaison avec des solutions titrées de phénanthrène dans le cyclohexane. Si l'on admet en première approximation que l'absorption du phénanthrène est indépendante du solvant, on trouve que l'azote comprimé à 600 kg/cm² et saturé de phénanthrène en renferme environ 10^{-6} g/cm³ (cette valeur ne peut être considérée que comme un ordre de grandeur car il y a probablement un effet de la nature du solvant sur l'intensité et la position des bandes d'absorption du phénanthrène).

b) Introduction dans la bombe de petites quantités de phénanthrène de l'ordre de 10^{-6} gramme.

Nous avons essayé plusieurs méthodes : celle qui nous a donné les meilleurs résultats est la suivante : la tension de vapeur de l'éther de pétrole à la température ordinaire étant beaucoup plus grande que celle du phénanthrène, nous avons pensé à procéder

par évaporation de solutions titrées dans ce solvant. Nous avons d'abord vérifié que notre éther de pétrole ne contenait aucune impureté susceptible de se dissoudre dans le gaz. Pour cela, nous en avons fait évaporer plusieurs grammes sur la face interne d'un tube de verre ouvert aux deux extrémités et de diamètre extérieur légèrement plus faible que le diamètre intérieur de la bombe. Le tube étant placé dans celle-ci, nous avons vérifié que l'azote comprimé était aussi transparent à 1.000 atmosphères qu'à 1 atmosphère sous 4 cm d'épaisseur. Nous avons alors préparé des solutions titrées à $1/10.000^e$ et $1/50.000^e$ en poids de phénanthrène dans l'éther

de pétrole est évaporé, on l'introduit dans la bombe et l'on chasse l'air et les dernières traces de vapeur par un léger courant d'azote de quelques secondes. On ferme alors la bombe et on la met en place pour les mesures.

Pour que la quantité totale de phénanthrène introduite dans la bombe reste constante, il faut opérer de telle sorte que le gaz introduit dans celle-ci n'en sorte jamais pendant toute la durée des mesures ; cela nécessite évidemment une étanchéité absolue et une suite d'opérations convenable. La comparaison de différents spectres pris à des intervalles de temps variables permet de se rendre compte que la dissolution est complète et que les équilibres sont atteints. Notons que le phénanthrène, complètement dissous ne peut se déposer nulle part et que, s'il en diffusait une faible quantité dans le tuyau, il serait ramené dans la bombe à chaque nouvelle arrivée de gaz pur. Nous avons ainsi étudié une quinzaine de solutions non saturées à 0,17 et 50°C, sous des épaisseurs d'environ 5 et 40 cm et avec des concentrations diverses variant dans un rapport de 1 à 10. Toutes ces mesures nous ont donné des courbes superposables à un facteur constant près, en portant la densité optique de la solution en fonction de la pression. Ces courbes sont représentées figure 13. La courbe I représente les résultats expérimentaux pour $\lambda \# 2.850 \text{ \AA}$, la courbe 2 pour $\lambda \# 2.450 \text{ \AA}$ et la courbe 3 est relative à l'argon pour $\lambda \# 2.850 \text{ \AA}$.

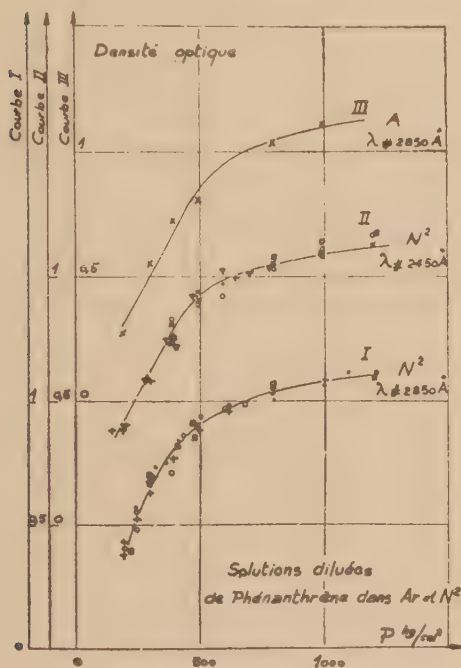


Fig. 13.

de pétrole et, en faisant évaporer des quantités connues de ces solutions sur la face interne de notre tube de verre, il était possible de répartir sur une grande surface nos très petites quantités de phénanthrène.

c) Mode opératoire.

La bombe étant étuvée et n'ayant qu'une de ses extrémités ouverte, on prépare le tube portant la quantité désirée de phénanthrène. Dès que l'éther

d) Effet de la température sur les solutions non saturées.

Pour que la variation de la température d'une même solution ne s'accompagne d'aucune sortie de gaz hors de la bombe, celle-ci était fermée par un robinet auquel elle était reliée par un court tuyau de 1 mm de diamètre intérieur. Nous n'avons pas pu mettre en évidence un effet de la température sur ces solutions non saturées : les points s'alignent tous sur les courbes de la fig. 13 dans les mêmes limites d'erreur quelle que soit la température entre 0 et 50°C.

6) Nouvelle évaluation de la concentration de nos solutions saturées.

L'introduction dans notre bombe de quantités connues de phénanthrène nous a permis d'évaluer directement l'ordre de grandeur des quantités de phénanthrène dissous dans 1 cm³ d'azote comprimé. Cette évaluation semble confirmer la valeur déjà

admise de 10^{-6} g/cm³ d'azote comprimé à 600 atm. à 17°C (le nombre ainsi obtenu n'est pas non plus un nombre précis, mais seulement un ordre de grandeur, car lors de l'introduction dans la bombe de notre phénanthrène étalé sur une grande surface, il a pu y avoir quelques pertes par évaporation).

7) Courbes de dissolution.

Comme nous l'avons déjà dit, notre procédé de mesure suppose que la densité optique des solutions pour le maximum des bandes d'absorption est proportionnelle à leur concentration en phénanthrène. Pour avoir les courbes de dissolution à un facteur constant près, il suffit de faire pour chaque pression le rapport des densités optiques de la solution saturée et de la solution non saturée. Nos mesures ont été faites pour deux bandes d'absorption ($\lambda \# 2.450$ et $\lambda \# 2.850$ Å). Nous avons fait séparément les calculs relatifs à ces deux bandes en choisissant les constantes de telle sorte que, à 17°C et 600 atm., les nombres obtenus soient voisins de 10^{-6} , cela, afin de pouvoir considérer la constante de proportionnalité comme

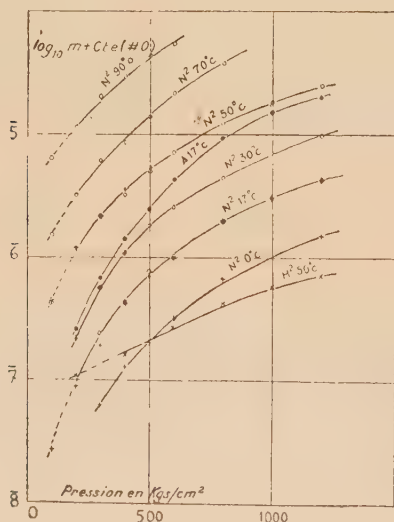


Fig. 14.

- N² ($\lambda \# 2850$ Å)
- + N² ($\lambda \# 2450$ Å)
- A ($\lambda \# 2850$ Å)
- × H² ($\lambda \# 2850$ Å)

voisine de 1. Les résultats (*) sont représentés par la figure 14, donnant $\log_{10} m$ pour différentes températures et pressions.

(*) Nous n'avons pas étudié de solution non saturée dans H²; nous avons supposé que la courbe de solution non saturée est la même pour H² que pour N² et A (fig. 13).

Les densités en amagats (ou densités relatives) de l'azote, de l'argon et de l'hydrogène aux températures et pressions correspondant à celles de nos mesures ont été calculées par interpolation graphique d'après les travaux de WOUTERS⁽¹¹⁸⁾, de MICHELS et de ses collaborateurs⁽⁸¹⁾ (78). (On appelle densité relative d'un gaz comprimé, la densité exprimée en choisissant comme unité la densité du gaz à 0°C sous 76 cm de mercure).

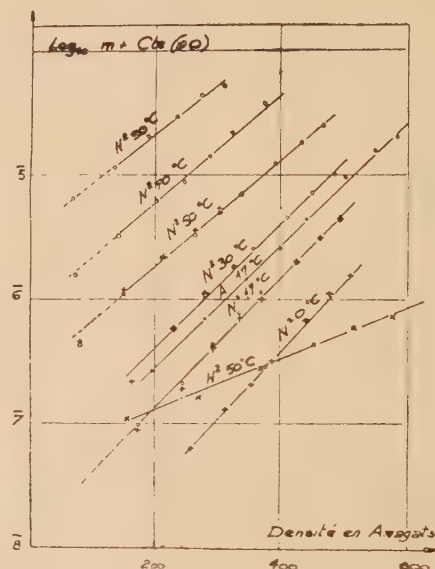


Fig. 15.

- N² ($\lambda \# 2850$ Å)
- + N² ($\lambda \# 2450$ Å)
- Ar ($\lambda \# 2850$ Å)
- × H² ($\lambda \# 2850$ Å)

La figure 15 représente pour l'ensemble de nos résultats $\log_{10} m$ en fonction de la densité en amagats du gaz solvant. La figure 16 représente de même $\log_{10} m$ en fonction de la masse spécifique du gaz solvant. La concordance des points obtenus avec $\lambda \# 2.450$ Å et $\lambda \# 2.850$ Å différenciés sur ces courbes est assez bonne. Ces deux séries de courbes donnent $\log_{10} m$ à une constante près; cette constante, certainement petite, serait nulle si notre évaluation à 10^{-6} g par cm³ de la masse de phénanthrène dissous dans N² à 600 kg/cm² et 17°C était exacte. Les constantes relatives à l'azote à diverses températures sont identiques, mais celles relatives à l'argon et à l'hydrogène peuvent en différer légèrement, car

il n'a pas été possible de comparer directement l'absorption due à une même masse de phénanthrène en solution dans ces différents gaz.

La présentation adoptée figures 15 et 16 a l'avantage de conduire à des variations linéaires.

8) Variation de $\log_{10} m$ avec T .

La figure 17 représente $\log_{10} m$ en fonction de $1/T$ dans le cas de l'azote, à masse spécifique constante. Les valeurs de $\log_{10} m$ ont été prises sur les courbes de la figure 16. On constate que là encore, nos résultats sont bien représentés par des courbes linéaires.

9) Précision de ces mesures.

a) Mesure de l'épaisseur des solutions étudiées.

D'après la conception même de nos bombes (fig. 4), pour atteindre les fenêtres par le trou axial de l'embase, on est obligé d'utiliser deux cales. La distance des extrémités de ces cales correspond à la somme de la longueur des cales, de l'épaisseur des fenêtres et de l'épaisseur de gaz. Nous avons effectué la mesure de cette distance, la bombe étant sous pression pour être sûr que les fenêtres étaient bien en place sur les embases, au moyen d'un pied à coulisse de 50 cm de longueur donnant le 1/50^e de mm. La longueur des cales et l'épaisseur des fenêtres étaient mesurées avec un palmer au 1/100^e de mm. L'erreur absolue sur une telle mesure est de 6/100^e de mm. Cela fait 3 % d'erreur dans le cas d'une épaisseur de gaz de 2 mm et moins de 0,6 % pour les épaisseurs supérieures à 10 mm.

b) Autres causes d'erreur.

Les pertes par réflexion (déjà envisagées) ne sont à considérer que dans le cas des faibles épaisseurs (2 mm) et peuvent être corrigées. L'absorption par le solvant, n'intervient que pour les fortes épaisseurs (420 mm) et il est aussi facile d'en tenir compte. L'étalement des grilles fait avec une grande précision ne doit pas entraîner d'erreur appréciable. La stabilisation de la source était assurée à la main à l'aide de rhéostats ; l'erreur qui doit en provenir et confirmée par les mesures photométriques est de 1 à 2 %. L'erreur sur la mesure des températures n'excédait certainement pas $\pm 1^\circ\text{C}$ dans le cas le plus défavorable des mesures à 70°C et 90°C . Quant à la mesure des pressions, elle peut entraîner une erreur de $\pm 10 \text{ kg/cm}^2$ aux environs de 1.000 kg/cm^2 .

Ces causes d'erreur interviennent d'une manière différente dans l'étude de nos solutions saturées et de nos solutions non saturées. C'est ainsi que pour les secondes, l'épaisseur n'intervient pas et qu'une variation de température de quelques degrés n'entraîne aucune erreur appréciable.

En réunissant toutes ces causes d'erreur, il semble cependant que l'erreur totale n'excède pas $\pm 9 \%$

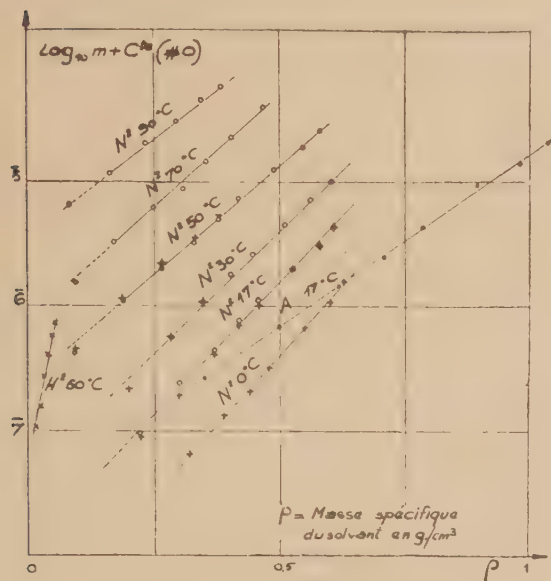


Fig. 16.

- N₂ (λ # 2850 Å)
- + N₂ (λ # 2450 Å)
- Ar (λ # 2850 Å)
- × H₂ (λ # 2850 Å)

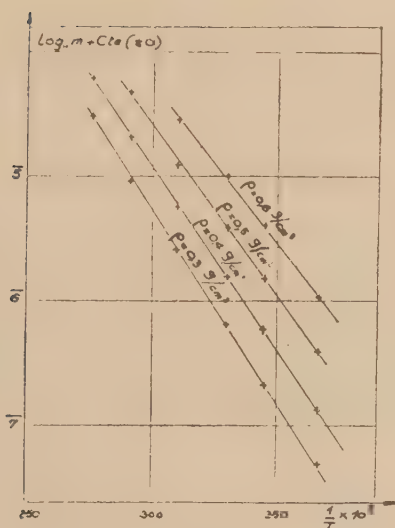


Fig. 17.

dans le cas des mesures sous faibles épaisseurs (2 mm) et $\pm 5\%$ dans les autres cas. La dispersion de nos mesures expérimentales sauf pour quelques points correspond à peu près à ces écarts ; nous avons toujours tracé des courbes moyennes, éliminant quelques points qui se trouvaient trop loin de l'ensemble.

10) *Essai de dissolution du phénanthrène dans l'azote et l'argon liquéfiés.*

Comparer la dissolution d'un même corps dissous dans un même solvant à l'état de gaz comprimé et à l'état liquide, pourrait présenter un gros intérêt dans l'interprétation de ce phénomène. Cette comparaison a été tentée indirectement par BRAUNE et STRASSMANN (*) dans le cas de l'iode dans CO_2 . Nous avons espéré pouvoir faire une comparaison directe par notre méthode spectrographique, dans le cas du phénanthrène dans l'azote et l'argon. C'est dans ce but que nous avons essayé de dissoudre du phénanthrène dans l'azote et l'argon liquéfiés.

Le phénanthrène étant mis en place dans une bombe de 5,5 cm d'épaisseur comme pour l'étude d'une solution saturée, nous avons refroidi celle-ci dans l'azote liquide. L'équilibre de température étant atteint, nous avons introduit lentement l'azote comprimé en regardant dans la bombe par les fenêtres pour observer la montée du ménisque de séparation du liquide et du gaz. A partir de ce moment, nous avons photographié le spectre d'absorption à diverses pressions jusqu'à 800 atm., c'est-à-dire près du point de solidification de l'azote à -195°C .

La même expérience a été effectuée avec l'argon liquéfié à la température de l'oxygène liquide et comprimé jusqu'à 85 kg/cm².

Les spectres ainsi obtenus ne présentaient aucune absorption mesurable entre 2.050 et 3.600 Å. Si le phénanthrène est soluble dans l'azote ou l'argon liquéfié, cette solubilité est beaucoup plus faible que dans ces gaz comprimés à température ordinaire et ne peut être mise en évidence par notre méthode. Cette absence de solubilité est probablement due au fait que nos gaz liquéfiés sont à une température très basse et l'on sait (40, p. 270) que, généralement, la solubilité des non-électrolytes varie suivant une loi exponentielle de $1/T$ donc décroît rapidement avec T .

Nos résultats sont une vérification de ceux de CIECHOMSKI (15) sur la transparence de l'azote liquide ; ils les complètent même en ajoutant que l'azote liquide reste transparent lorsqu'on le comprime à -195°C jusqu'au voisinage de son point de solidification, la même conclusion étant valable pour l'argon liquide à -183°C .

11) *Emploi des gaz comprimés comme solvants dans la région de SCHUMANN.*

a) *Fenêtres.*

La transparence des fenêtres de quartz utilisées dans ces mesures nous a permis d'atteindre 1.500 Å. Avec des fenêtres de fluorine, nous avons pu descendre jusqu'à 1.435 Å.

b) *Gaz solvants.*

Nous avons essayé d'employer l'azote ou l'argon sous leur forme commerciale la plus pure. Après essai de plusieurs échantillons de ces gaz qui se révélèrent beaucoup trop absorbants au-dessous de 2.000 Å, nous avons pu sélectionner quelques tubes d'argon suffisamment transparents pour être utilisables. Cet argon nous était fourni par la Société « l'Air Liquide » sous le nom d'argon « S. 0,2 » ; l'analyse faite par le laboratoire de cette société indiquait une teneur en oxygène inférieure à 0,01 % et une teneur en azote inférieure à 0,2 %. Des précautions spéciales étaient prises pour éviter les souillures de ce gaz et, en particulier, les tubes utilisés étaient équipés par le fournisseur avec des robinets à membranes au lieu des robinets à presse étoupes ordinaires (*).

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'argon pur sous une épaisseur de 2,3 mm environ. La densité optique de ce dernier est inférieure à 0,25 jusqu'à $\lambda = 1.500\text{ Å}$ pour une pression de 800 kg/cm². Le spectre se compose d'une bande débutant vers 1.850 Å (fig. 18) dont le maximum est situé entre 1.670 et 1570 Å suivant les conditions de l'expérience (la pression variant de 140 à 700 atm.). L'absorption décroît ensuite et atteint la moitié de sa valeur maximum pour $\lambda = 1.530\text{ Å}$. Cette bande ne doit pas être la bande continue de l'oxygène. LADENBOURG et VAN VOORHIS (69), ont trouvé que le maximum de cette bande est situé vers 1.450 Å ; cela ferait un déplacement beaucoup trop important de 225 Å pour 140 kg/cm² de pression.

c) *Spectres du phénanthrène en solution dans l'argon comprimé.*

Le phénanthrène était déposé par vaporisation dans le vide sur une toile de cuivre très fine, préalablement chauffée dans le vide. La toile de cuivre était ensuite disposée dans la bombe de manière à couvrir le mieux possible sa surface latérale. Les expériences ont été faites à 20°C , avec une épaisseur de 2,31 mm. Les résultats sont représentés sur la

(*) Nous sommes heureux de remercier ici la Société « L'Air Liquide » (et en particulier MM. TREUCART et LAGAYE) pour l'obligeance avec laquelle elle nous a fourni divers échantillons d'argon pur.

figure 18 qui donne la densité optique en fonction de la longueur d'onde pour des pressions de 460, 650 et 810 kg/cm². La correction due à l'absorption

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

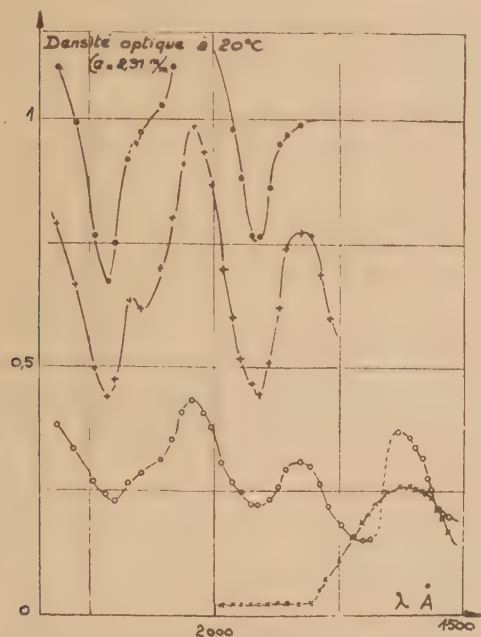


Fig. 18. — Courbes d'absorption de l'Argon et du phénanthrène en solution dans l'argon dans l'ultra-violet de SCHUMANN.

- Phénanthrène 810 kg/cm²
- + Phénanthrène 650 kg/cm²
- Phénanthrène 460 kg/cm²
- × Argon seul 700 kg/cm²

propre de l'argon a été faite. La courbe correspondant à 810 kg/cm² est déterminée avec une précision moins bonne que les deux autres et l'on doit la considérer seulement comme une indication. Trois bandes sont facilement repérables à 2.040, 1.830 et 1.635 Å environ.

Ces expériences n'avaient pour but que de montrer la possibilité d'obtenir le spectre d'absorption d'une substance à la température ordinaire, dans une région spectrale où l'on manque de solvants liquides transparents⁽⁹³⁾. Le choix du phénanthrène a été guidé simplement par le fait que nous avons beaucoup utilisé ce corps dans nos travaux antérieurs sur l'étude quantitative de la dissolution dans les gaz. Si cette méthode est appliquée à des corps qui ne peuvent être vaporisés sans décomposition, nous la croyons susceptible de pouvoir rendre de grands services en analyse spectrale.

D'une manière générale, l'expérience montre que, lorsqu'on comprime un gaz sur un liquide (ou un solide), la masse de ce liquide contenue dans 1 cm³ de gaz augmente avec la densité de celui-ci. Si on cherche une explication de ce phénomène, on pense immédiatement que la pression peut exercer une influence sur la tension de vapeur du liquide. Cela est exact et POYNTING⁽⁹⁶⁾ a calculé thermodynamiquement cet effet (en supposant le liquide comprimé par un piston) ; mais les mesures montrèrent rapidement que l'élévation de la tension de vapeur ne peut suffire à expliquer quantitativement le phénomène lorsque le liquide est comprimé par un gaz. Il s'agit en réalité, d'un équilibre entre deux constituants répartis entre deux phases et, puisque l'on parle couramment de dissolution du gaz dans le liquide, il semble normal de parler également de dissolution du liquide dans le gaz. L'étude de la phase liquide (solubilité des gaz dans les liquides) a donné lieu à de très nombreux travaux^(*)^(87, p. 355) que nous ne saurions énumérer ici ; quelques auteurs ont réussi à mesurer en même temps la composition des deux phases⁽¹⁰²⁾⁽¹¹⁴⁾⁽¹⁰¹⁾⁽⁸³⁾⁽⁵⁾⁽⁴⁶⁾. Dans notre cas particulier, la méthode spectrographique ne pouvait évidemment pas s'appliquer au dosage de l'azote dissous dans le phénanthrène solide. Puisqu'il s'agit d'un équilibre, on peut théoriquement établir des formules applicables aux deux phases ; mais il s'y introduit des grandeurs thermodynamiques difficilement accessibles à l'expérience, et elles ne peuvent être utilisées pour représenter les résultats expérimentaux qu'au prix de certaines approximations. En ce qui concerne la solubilité des gaz dans les liquides, on pense tout de suite aux lois de RAOULT et de HENRY ; ces lois peuvent se retrouver à l'aide de la thermodynamique (GUGGENHEIM⁽⁹⁶⁾, avec des hypothèses et approximations convenables. Mais la loi de HENRY cesse d'être valable dès que la pression du gaz devient importante⁽¹⁰¹⁾. Modifiée par exemple par KRICHEVSKY et KASARNOVSKY⁽⁵⁴⁾, elle devient une formule qui s'accorde bien avec certaines mesures comme celle de la solubilité dans l'eau de N₂ et H₂ comprimés jusqu'à 1.000 atm.⁽⁵⁴⁾ et, dans le benzène, de l'hydrogène comprimé jusqu'à 3.000 atm.⁽⁴⁶⁾. Cependant, elle est à nouveau insuffisante pour expliquer par exemple les résultats

(*) Cependant, dans le cas où la phase condensée est solide, les études quantitatives semblent peu nombreuses.

de KRICHEVSKY et ILLINSKAYA⁽⁵³⁾ qui en proposent une nouvelle modification. De même, DODGE et NEWTON⁽²¹⁾ déduisent du raisonnement thermodynamique plusieurs formules dont la validité dépend de la solubilité du gaz et de la volatilité du liquide solvant.

Les mêmes difficultés se présentent pour la phase gazeuse (c'est-à-dire la solubilité dans les gaz comprimés) et il serait probablement vain de chercher une loi universelle permettant de prévoir exactement la composition de cette phase. Notre but est seulement de rechercher une formule simple qui représente avec une assez bonne approximation le plus grand nombre possible de résultats expérimentaux.

I. — RELATIONS DÉJÀ UTILISÉES PAR DIFFÉRENTS AUTEURS.

1° Formules déjà utilisées à haute pression.

Une formule de VAN LAAR⁽¹⁰⁵⁾ donne le rapport $\frac{\pi_1}{\pi_0}$

de la pression partielle de la vapeur du liquide dans la phase gazeuse à la pression de vapeur saturante de ce liquide à la même température. Elle permet de retrouver avec une bonne approximation la valeur de ce rapport déduit des mesures de BARTLETT⁽²⁾ dans le cas du système eau-azote à 1.000 atm. Cependant, l'établissement de cette formule repose essentiellement sur l'équation d'état de VAN DER WAALS dont la constante «a» intervient dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. Cette équation ne semble donc pas convenir au cas de la dissolution d'un solide dans un gaz.

Une formule de KRICHEVSKY et HASANOWA⁽⁵²⁾ (55), permet de retrouver certains résultats expérimentaux mais n'a de sens que si le moment dipolaire μ du corps dissous est différent de 0. Or, d'après les travaux de BRIEGLEB⁽⁹⁾, on aurait $\mu = 0$ pour le phénanthrène.

2° Equilibre liquide-vapeur dans les systèmes binaires.

Un calcul purement thermodynamique^(87, p. 313)(77) de l'équilibre de deux constituants A (phénanthrène) et B (azote) entre une phase condensée 1 et une

phase gazeuse 2 conduit à température constante à la relation :

$$\left[(v_1 - v_2) - (x_1 - x_2) \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right] dP = (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} dx_2 \quad (1)$$

dans laquelle v_1 = volume molaire de la phase 1 définie par $V_1 = (n_1^A + n_1^B)v_1$ (V_1 = volume total de la phase 1 renfermant n_1^A moles de A et n_1^B moles de B) ; v_2 = volume molaire de la phase 2 ;

$x_1 = \frac{n_1^B}{n_1^A + n_1^B}$ = fraction molaire de B dans la phase 1 ; $x_2 = \frac{n_2^B}{n_2^A + n_2^B}$ = fraction molaire de B dans la

phase 2. P est la pression et F_2 l'énergie libre par mole de la phase 2 définie par $\mathcal{F}_2 = (n_2^A + n_2^B)F_2$ ($\mathcal{F}_2$ = énergie libre totale de la phase 2). Nous pouvons introduire dans cette égalité (1) le volume molaire partiel du phénanthrène dans la phase gazeuse :

$$\bar{v}_2^A = \frac{\partial V_2}{\partial n_2^A}$$

D'après les définitions déjà données, on a en effet :

$$V_2 = (n_2^A + n_2^B)v_2$$

$$\bar{v}_2^A = \frac{\partial V_2}{\partial n_2^A} = v_2 + (n_2^A + n_2^B) \frac{\partial v_2}{\partial n_2^A}$$

$$\text{ou, comme } x_2 = \frac{n_2^B}{n_2^A + n_2^B}$$

$$\bar{v}_2^A = v_2 - x_2 \frac{\partial v_2}{\partial x_2}$$

L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\left(v_1 - \bar{v}_2^A - x_1 \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right) dP = (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} dx_2 \quad (2)$$

Pour pouvoir comparer cette équation avec les résultats expérimentaux, il faut connaître $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$. Le

calcul peut être fait d'une manière simple en supposant en première approximation que la phase vapeur peut être considérée comme un mélange de deux gaz parfaits. On démontre alors^(17, p. 130) que l'énergie utilisable α_2 peut s'écrire (pour toute la phase gazeuse) :

$$\alpha_2 = (n_2^A + n_2^B)RT \text{ Log } P + RT \left(n_2^A \text{ Log } \frac{n_2^A}{n_2^A + n_2^B} + n_2^B \text{ Log } \frac{n_2^B}{n_2^A + n_2^B} \right) + \text{Cte}$$

$$\text{d'où en posant } n_2^A + n_2^B = N_2$$

$$\alpha_2 = N_2 RT [\text{Log } P + x_2 \text{ Log } x_2 + (1 - x_2) \text{ Log } (1 - x_2)] + \text{Cte}$$

d'où, pour une mole de la phase gazeuse :

$$A_2 = RT [\text{Log } P + x_2 \text{ Log } x_2 + (1 - x_2) \text{ Log } (1 - x_2)] + \text{Cte}$$

$$\text{En dérivant, } \frac{\partial^2 A_2}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_2 (1 - x_2)}$$

D'autre part, on sait que $F = A + Pv$

$$\text{donc } \frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 A_2}{\partial x_2^2} + P \frac{\partial^2 v_2}{\partial x_2^2}$$

$$\text{ou } \frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_2 (1 - x_2)} + P \frac{\partial^2 v_2}{\partial x_2^2}$$

Si la phase vapeur est un gaz parfait, $\frac{\partial v_2}{\partial x_2} \equiv 0$

Et l'équation (2) s'écrit :

$$(v_1 - \bar{v}_2^A) dP = \frac{(x_1 - x_2) RT}{x_2 (1 - x_2)} dx_2 \quad (3)$$

Nous pouvons admettre que dans notre cas, la quantité d'azote dans la phase solide (que nous n'avons pas pu mesurer comme il a été dit plus haut) est pratiquement nulle : $x_1 = 0$

L'équation (3) devient alors :

$$\frac{d}{dp} (\text{Log } y_2) = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \quad (4)$$

($y_2 = 1 - x_2$ est la fraction molaire de phénanthrène A dans la phase gazeuse 2).

(v_1 , volume molaire de la phase solide est alors à peu près le volume molaire du phénanthrène pur.)

3° Comparaison avec la Loi de Raoult.

Cette équation (4) présente la même forme que celle obtenue par LEWIS et RANDALL (64) dans le cas d'une solution de naphthalène dans le benzène. Dans ce cas, la démonstration est immédiate en appliquant la loi de RAOULT :

Soient f_1 la fugacité du naphthalène solide et v_1 son volume molaire, f_2^A celle du naphthalène dans la solution et $\bar{v}_2^A$ son volume molaire.

Si la solution reste saturée, $f_2^A = f_1$

$d \text{Log } f_2^A = d \text{Log } f_1$ ($T = \text{Cte}$)

$$\frac{\partial}{\partial P} \text{Log } f_1 dP = \frac{\partial}{\partial P} \text{Log } f_2^A dP + \frac{\partial}{\partial y_2} \text{Log } f_2^A dy_2$$

$$\text{or } \frac{\partial}{\partial P} \text{Log } f_1 = \frac{v_1}{RT} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial P} \text{Log } f_2^A = \frac{\bar{v}_2^A}{RT}$$

$$\text{donc } \frac{d}{dP} \text{Log } y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT y_2 \frac{\partial \text{Log } f_2^A}{\partial y_2}} \quad (5)$$

$$\text{mais } \frac{\partial}{\partial y_2} \text{Log } f_2^A = \frac{1}{y_2} \text{ car } f_2^A = \text{Cte} \times y_2 \text{ (loi de RAOULT)}$$

(y_2 étant toujours la fraction molaire de naphthalène dans la solution) ; d'où :

$$\frac{d}{dP} \text{Log } y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \quad (6)$$

Cette simple démonstration ne semble pas devoir s'appliquer à notre cas, la loi de RAOULT (40) ne semblant avoir aucun sens pour nos solutions gazeuses. Cependant, si nous comparons les équations (4) et (5) (l'équation (5) pouvant s'appliquer à notre cas), nous en déduisons (*)

$$f_2^A = \text{Cte} \times y_2$$

expression équivalente à la loi de RAOULT. Ce qui empêche d'entrevoir clairement la comparaison possible entre les solutions gazeuses (pour une densité donnée) et liquides, c'est que ces dernières sont surmontées par une phase gazeuse qui ne peut évidemment pas exister dans les premières et que l'on raisonne généralement sur cette phase vapeur en disant « que la pression partielle de vapeur d'un composant de la solution est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide ». Si l'on parle de fugacité et non de pression de vapeur, les choses sont déjà beaucoup plus compréhensibles puisque la fugacité d'un composant est la même dans les deux phases. On peut cependant améliorer la comparaison en supposant que la solution dans un liquide est enfermée dans un cylindre fermé par un piston qui exerce sur elle une pression exactement égale à la pression de vapeur. Dans ces conditions, la phase vapeur n'existe plus, mais la loi de RAOULT reste valable comme précédemment.

Les expressions (4) et (6), comme la loi de RAOULT, ne sont valables que dans des cas limites ; on sait que la loi de RAOULT n'est en général vérifiée que pour des solutions très diluées et nous avons dû supposer nos gaz parfaits, ce qui n'est vrai que pour des pressions très basses. Dans un cas comme dans l'autre, toute la complexité du phénomène est

cachée dans le terme $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$ de l'équation (1) ou dans

le terme $y_2 \frac{\partial \text{Log } f_2^A}{\partial y_2}$ de l'équation (5).

Dans le cas de nos solutions gazeuses, il serait certainement plus exact, pour calculer le terme $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$, d'utiliser à la place de la formule des gaz parfaits $PV = RT$, une équation d'état qui repré-

(*) LEWIS et RANDALL ont déjà envisagé une relation analogue en considérant un mélange gazeux à pression totale et température constantes, comme une solution parfaite (Ref. 64, p. 226).

sente beaucoup mieux les propriétés du gaz comprimé. Mais les calculs ne sont pas simples ; nous ne les aborderons pas ici.

4° *Interprétation qualitative de la variation de la fraction molaire y_2 avec la pression.*

Représentons nos résultats en portant la fraction molaire de phénanthrène dans le gaz en fonction de la pression du gaz solvant (fig. 19). Nous avons représenté en pointillés les portions de courbes correspondant à des pressions inférieures à 200 kg/cm² pour lesquelles nous avons dû extrapoler nos courbes de solutions non saturées. Nous remarquons que deux de ces courbes présentent un minimum ; ce minimum doit exister pour toutes les courbes ; en effet, si la pression d'azote par exemple tend vers 0, la fraction molaire de phénanthrène tend vers 1 et toutes les courbes de la fig. 19 doivent passer par l'origine des coordonnées.

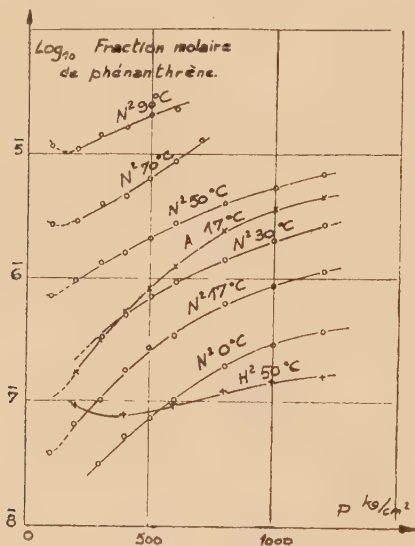


Fig. 19

Admettons que l'équation (4), établie en supposant les gaz parfaits, et aussi d'une manière différente en considérant que l'équilibre de la phase gazeuse et du solide obéit à une loi comparable à celle de RAOULT, peut rester encore valable, en première approximation, pour des pressions de quelques dizaines d'atmosphères, bien que la phase gazeuse ne soit plus alors un mélange de gaz parfaits. Dans ces conditions, l'équation (4) permet d'interpréter qualitativement l'allure des courbes de la figure 19. KRICHEVSKY et GAMBURG⁽⁵¹⁾ ont donné une interprétation analogue dans le cas du système benzène-azote pour lequel ils ont pu observer des minima très nets).

D'après l'équation (4), en effet

$$\frac{d}{dP} \text{Log } y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \quad (4)$$

$$\text{et } \frac{d^2}{dP^2} \text{Log } y_2 = \frac{I}{RT} \left(\frac{dv_1}{dP} - \frac{d\bar{v}_2^A}{dP} \right) \quad (4 \text{ bis})$$

Au voisinage de $P = 0$, v_1 (volume molaire du phénanthrène solide) est très inférieur à $\bar{v}_2^A$ qui est le volume molaire d'un gaz parfait ; lorsque la pression croît, la vapeur étant beaucoup plus compressible que le solide (celui-ci peut être considéré

comme incompressible en première approximation : $\frac{dv_1}{dP} \neq 0$), $\frac{dv_1}{dP} < \frac{d\bar{v}_2^A}{dP}$. Les égalités (4) et (4 bis)

montrent que dans ces conditions, les courbes $\text{Log } y_2 = f(P)$ décroissent en partant de 0 et tournent leurs concavités vers les fractions molaires croissantes. Supposons que v_1 puisse devenir inférieur à $\bar{v}_2^A$, à un certain moment, on aurait $v_1 = \bar{v}_2^A$, ce qui expliquerait la présence d'un minimum, puis $v_1 < \bar{v}_2^A$, donc une portion croissante pour la courbe. La présence d'un point d'inflexion peut également s'expliquer en

supposant que, à un certain moment, $\frac{dv_1}{dP} - \frac{d\bar{v}_2^A}{dP} = 0$.

A première vue, ces interprétations semblent difficiles à admettre et l'on comprend mal comment le volume molaire partiel du phénanthrène dans la phase gazeuse peut devenir inférieur au volume molaire de la phase solide. Mais le volume molaire partiel est une grandeur dont les variations ne sont pas toujours faciles à prévoir d'une manière intuitive ; c'est ainsi que dans les solutions aqueuses de certains sels^(17, p. 155), le volume molaire peut être négatif. Dans le cas d'une grosse molécule comme le phénanthrène, il ne semble pas impossible que, sous forte pression, dans la phase gazeuse, les molécules d'azote ou les atomes d'argon, plus petits, puissent approcher très près de la molécule de phénanthrène et même pénétrer dans son réseau atomique. Par contre, dans la phase solide, presque toutes les molécules sont de grosses molécules de phénanthrène qui ne peuvent que se juxtaposer les unes aux autres. De telle sorte que, si l'on ajoutait une molécule de phénanthrène à une grande quantité de la phase gazeuse, la variation de volume serait moins grande que si l'on ajoutait une molécule de phénanthrène à une grande quantité de la phase solide. On pourrait donc avoir $v_1 < \bar{v}_2^A$. KRICHEVSKY et GAMBURG⁽⁵¹⁾ cherchent une explication pour justifier la possibilité d'existence du point d'inflexion et supposent, dans le cas du benzène en solution dans l'azote, que le volume molaire partiel de benzène dans la phase gazeuse décroît

d'abord, passe par un minimum, puis croît à nouveau (*) (ce qui semble assez difficile à interpréter physiquement). Mais il ne faut pas oublier que l'équation (4) n'est établie rigoureusement que dans le cas limite où la pression et la concentration tendent vers 0 et que, s'il est déjà douteux d'en tirer des conclusions pour quelques dizaines d'atmosphères, il nous semble impossible de l'appliquer lorsque la pression dépasse quelques centaines d'atmosphères.

II. — RELATIONS ENTRE $\log m$, ρ , ET $1/T$.

1. Applications de ces formules aux résultats expérimentaux obtenus sur la dissolution dans les gaz comprimés par divers auteurs.

Nous avons vu (fig. 15, 16, 17) que la dissolution du phénanthrène dans l'azote, l'argon et l'hydrogène comprimés pouvait être représentée, dans la limite des erreurs d'expérience, par :

$$\log_{10} m = A + B\rho \quad (7)$$

à température constante, m étant la masse de phénanthrène par cm^3 de gaz comprimé et ρ la densité du gaz solvant.

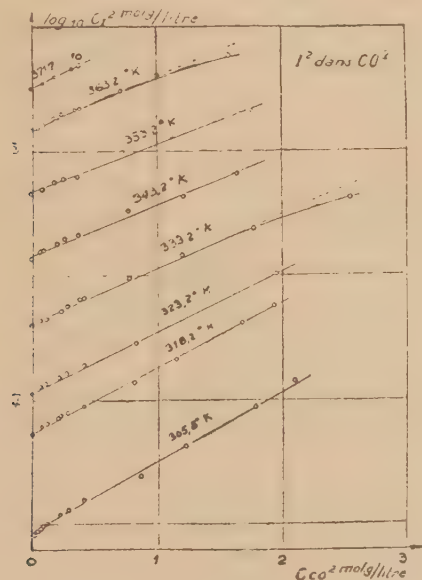


Fig. 20.

A densité constante, la loi :

$$\log_{10} m = C + \frac{D}{T} \quad (8)$$

(*) GAMBURG (24) a décrit récemment un appareillage permettant de mesurer les volumes molaires partiels sous pression jusqu'à 5.000 atm. ; il semble que son utilisation devrait permettre de vérifier la validité de cette hypothèse et de déterminer la limite de validité de l'équation (4). Nous n'avons pas connaissance des résultats obtenus avec cet appareillage.

semble en bon accord avec les mesures. Comme la loi (7) n'a pas été signalée jusqu'ici, il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure (7) et (8) pouvaient s'appliquer aux résultats obtenus par d'autres chercheurs avec différents corps dissous dans différents gaz comprimés, avant d'en chercher une justification théorique.

Les résultats sont souvent présentés en fraction molaire, x dans le gaz comprimé, ou en masse de solide dissous par litre de gaz détendu ; il est facile d'en déduire m .

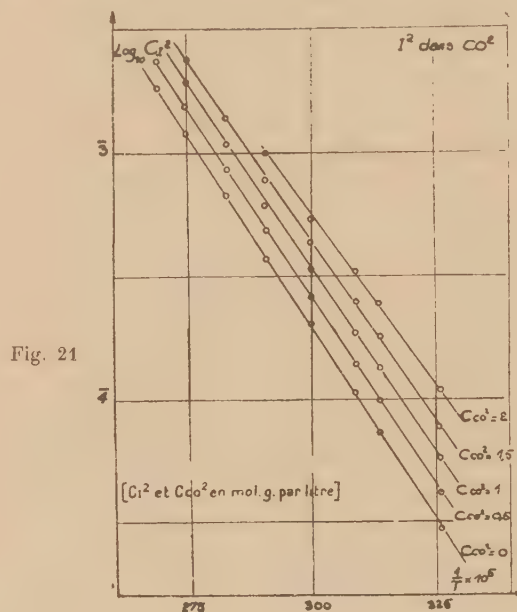


Fig. 21

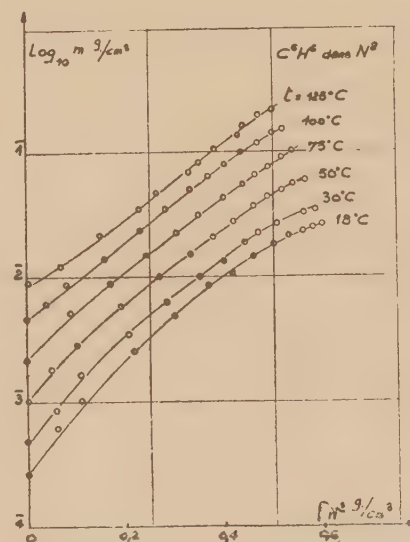


Fig. 22.

Les figures 20 et 21 représentent les résultats de BRAUNE et STRASSMAN (7) sur l'iode dans CO_2 com-

primé. Nous avons exprimé les concentrations C en molécules-grammes par litre pour conserver les notations des auteurs.

et les figures 24 et 25 à la solubilité du benzène dans l'hydrogène comprimé jusqu'à 3.000 atm. d'après les mesures de IPATEV, TEODOROVITCH, BRESTKINE

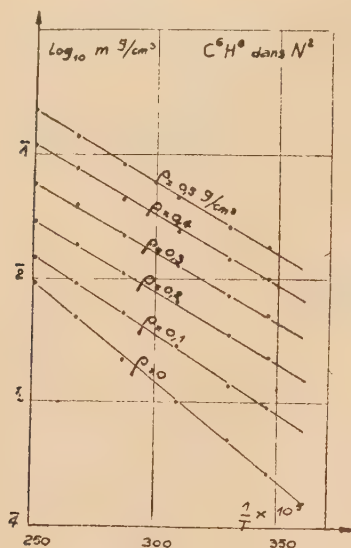


Fig. 23.

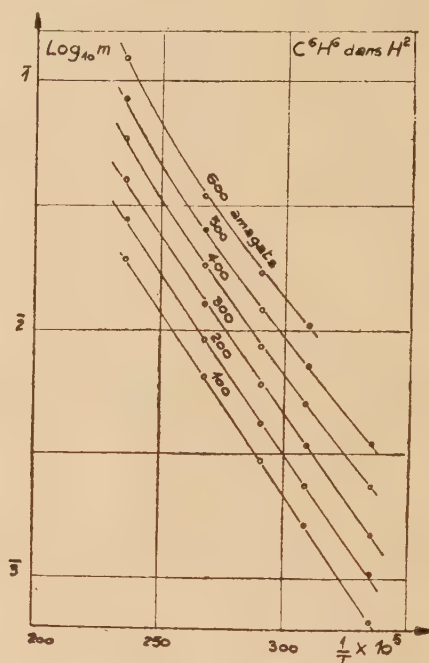


Fig. 25.

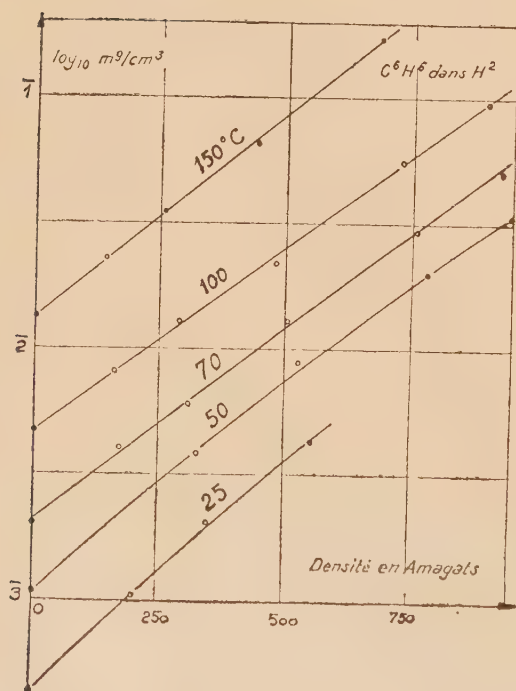


Fig. 24.

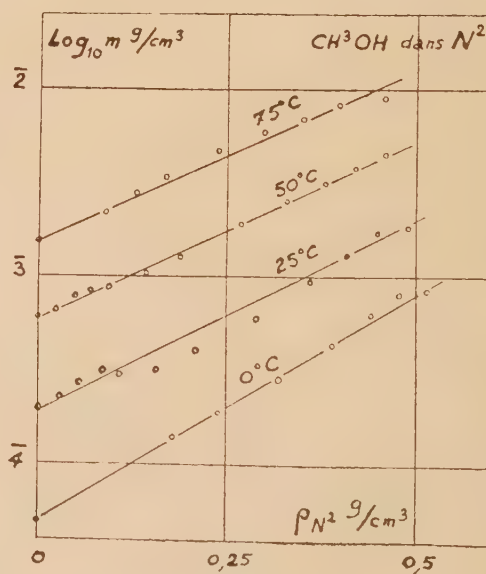


Fig. 26.

Les figures 22 et 23 sont relatives à la solubilité du benzène dans l'azote comprimé jusqu'à 1.100 atm., d'après les mesures de KRICHEVSKY et GAMBURG ⁽⁶¹⁾.

et ARTEMOVITCH ⁽⁴⁶⁾. Nous avons représenté figures 26 et 27, la solubilité du méthanol dans l'azote comprimé jusqu'à 700 atm., d'après KRICHEVSKY

et KOROLEWA⁽⁵⁵⁾ (*). Enfin, dans la figure 28, nous avons groupé les solubilités à 50°C de l'eau dans H² et N² jusqu'à 1.000 atm. d'après les mesures de BARTLETT⁽²⁾ et dans CO² jusqu'à 700 atm., d'après les mesures de WIEBE⁽¹¹³⁾.

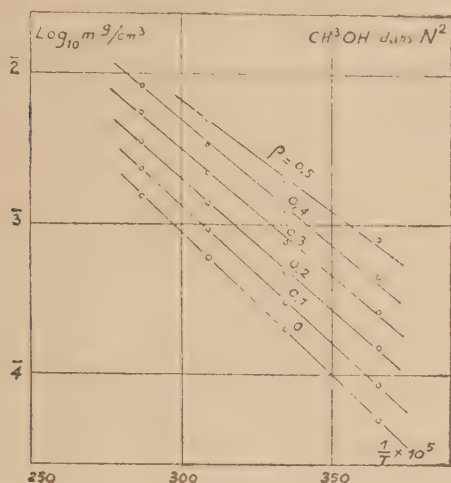


Fig. 27.

Nous voyons que beaucoup de ces courbes sont des droites aux erreurs de mesure près et que dans tous les cas, elles s'écartent assez peu de la linéarité. Notre égalité

$$\log m = A + B \rho \quad (9)$$

peut donc être considérée comme une assez bonne approximation. Evidemment, l'emploi d'une formule

$$\log m = A + B \rho + C \rho^2 + D \rho^3 + \dots \quad (10)$$

ou d'une manière générale, d'une formule de la forme

$$\log m = A + B \rho + f(\rho) \quad (11)$$

permettra d'obtenir une représentation beaucoup plus exacte des résultats expérimentaux lorsque ceux-ci seront assez précis.

De même, dans notre équation :

$$\log m = C + \frac{D}{T} \quad (12)$$

C et D ne sont des constantes qu'en première approximation ; elles peuvent être des fonctions lentement variables de la température.

Remarquons que toutes ces courbes peuvent être prolongées jusqu'à une pression nulle où la masse de corps dissous par cm³ est uniquement due à la

tension de vapeur de celui-ci. Les données relatives à ces tensions de vapeur ne sont pas toujours contenues dans les travaux que nous avons cités ; nous les avons prises dans les tables de constantes. De même, pour le calcul des densités en amagats des différents gaz, nous avons dû utiliser d'autres travaux, généralement ceux de MICHELS et de ses collaborateurs⁽¹¹⁶⁾ ⁽⁸¹⁾ ⁽⁷⁸⁾ ⁽⁸²⁾ ⁽⁷⁶⁾. La relation (9) ne découle donc pas immédiatement des résultats des auteurs antérieurs.

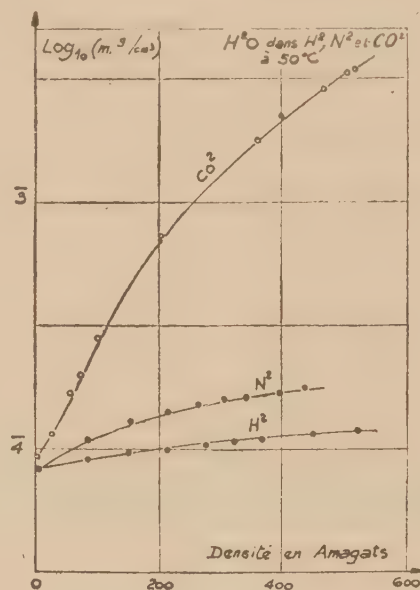


Fig. 28.

Dans le cas des mesures spectrographiques de G. RIBAUD⁽⁹⁹⁾ sur le brome liquide en présence de

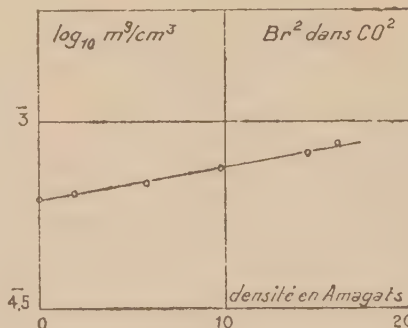


Fig. 29.

(*) Les courbes représentant les variations de log₁₀ m, en fonction de 1/T (fig. 21, 23, 25, 27), ont été déduites des courbes représentant log₁₀ m en fonction de la densité du gaz comprimé (fig. 20, 22, 24, 26).

CO² comprimé jusqu'à 16 atm., l'auteur a mesuré l'indice d'absorption de la solution saturée et vérifié que l'effet spécifique de la pression (obtenu par l'étude des solutions non saturées) est négligeable. Mais il ne

semble pas y avoir égalité de température entre le brome maintenu à 0°C et la cuve d'absorption maintenue à température ambiante. Cette dernière n'étant pas donnée, il est difficile de calculer exactement la densité relative de CO². Si on admet une température de 20°C, les points correspondant à log₁₀ m en fonction de la densité relative de CO²(*), s'alignent bien sur une droite (fig. 29).

2. Essais d'interprétation.

A) *Interprétation de la relation expérimentale*
 $\log m = A + B\rho$ à basse pression (gaz parfaits ;
 $T = \text{cte}$).

1°) Comparaison à la formule (4).

Considérons l'équation (4) :

$$\frac{d}{dP} \log(y_2) = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \quad (4)$$

$$\text{Nous avons posé : } y_2 = \frac{n_2^A}{n_2^A + n_2^B} \quad (13)$$

$$\text{et } v_2 = \frac{V_2}{n_2^A + n_2^B} \quad (14)$$

or, $v_2 = \bar{v}_2^A$ (14 bis) si nous supposons que la phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits. En divisant membre à membre les équations (13) et (14), on trouve :

$$\mathcal{M} = \frac{y_2}{v_2} = \frac{n_2^A}{V_2} \text{ moles de phénanthrène par cm}^3.$$

En introduisant $\mathcal{M}$ dans l'équation (4), on trouve, en tenant compte de (14 bis) :

$$RT \frac{d}{dP} \log \mathcal{M} = v_1 - v_2 - \frac{RT}{v_2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial P} \right)_T$$

$$\log p = -\frac{\chi}{kT} + \frac{Pv}{kT} + \frac{C_p^0}{k} \log T + \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{C' - C_k}{k} dT_2 + i \quad (16)$$

Pour les gaz parfaits, $\frac{RT}{v_2} \frac{\partial v_2}{\partial P} = -v_2$ et, pour

un solide incompressible, en première approximation,

$$v_1 = \text{Cte}$$

En intégrant, $\log \mathcal{M} = \left(\frac{v_1}{RT} \right) P + \text{Cte}$

$$\text{Mais } P = \frac{RT}{M} \times \rho = \text{Cte} \times \rho$$

(M = masse moléculaire du phénanthrène)

et $\mathcal{M} = \text{Cte} \cdot m$

donc $\log m = \text{Cte} \times \rho + \text{Cte}$

2°) Comparaison avec la formule de Poynting.

La formule de POYNTING⁽⁹⁶⁾ qui a été établie en supposant qu'il n'y a aucune interaction entre le gaz compresseur (qui peut être remplacé par un piston) et le solide (ou le liquide) peut s'écrire :

$$\log \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{P' v_1}{RT} \left(1 - \frac{P' \alpha}{2} \right) \quad (15)$$

α = compressibilité du solide, nulle en première approximation.

π et π_0 sont les pressions de vapeur du solide lorsque la pression partielle de gaz étranger est P' ou 0. v_1 = volume molaire du solide.

Or, si la vapeur et le gaz sont considérés comme parfaits,

$$\pi = \text{Cte} \times m$$

$$\text{et } P' = \text{Cte} \times \rho$$

donc $\log m = \text{Cte} \times \rho + \text{Cte}$ à $T = \text{Cte}$.

3°) Comparaison à la formule de Fowler et Guggenheim.

FOWLER et GUGGENHEIM⁽³⁰⁾, p. 182) assimilant la vapeur à un gaz parfait, établissent par la mécanique statistique une formule permettant de calculer la tension de vapeur d'un cristal soumis à la pression d'un gaz étranger qui n'a aucune interaction avec la vapeur du cristal. Avec les notations des auteurs, cette formule s'écrit :

χ est la différence d'énergie de la molécule non excitée entre le solide et la vapeur.

C_p^0 et i sont des constantes indépendantes de la pression et de la température, mais variant avec le nombre d'atomes de la molécule et la forme de celle-ci.

v est le volume d'une molécule de solide.

k = constante de BOLTZMAN.

C_k = capacité calorifique du cristal (avec certaines restrictions).

P = pression de vapeur du cristal à la pression gazeuse P .

C' = une fonction de T .

(*) Les densités de CO² ont été calculées d'après les formules d'interpolation de MICHELS et VERAART⁽³²⁾.

On voit qu'à température constante, la formule se réduit à :

$$\text{Log } p = -\frac{\chi}{kT} + \frac{Pv}{kT} + \text{Cte}$$

Si nous remarquons que χ est proportionnelle à la chaleur de sublimation, donc constante en première approximation, et si nous supposons que $p \ll P$, la formule se réduit à la formule (15), c'est-à-dire la formule de POYNTING.

B) La formule $\log m = C + D/T$ à basse pression (gaz parfaits) et pour les solutions.

La relation $\log_{10} m = C + D/T$ (C et $D = \text{Ctes}$) se déduit des relations classiques dans le cas des solutions ou des tensions de vapeur. Lorsque p tend vers 0, il n'y a plus en présence que le solide et sa vapeur. Or, il est bien connu (¹⁷, p. 174), que la pression de vapeur d'un solide peut être représentée par :

$$\text{Log } \pi_0 = A_1 + \frac{B_1}{T} + C_1 \text{ Log } T$$

où simplement, en première approximation, par

$$\text{Log } \pi_0 = A_2 + \frac{B_2}{T} \quad (17)$$

(A et $B = \text{ctes}$).

$$\text{Mais, comme } \frac{\pi_0}{m_0} = \frac{RT}{M} = \text{Cte} \times T \quad (18)$$

($M =$ masse moléculaire du solide),

$$\text{Log } m_0 = A_3 + \frac{B_3}{T} \quad (19)$$

(lorsqu'on exerce une faible pression gazeuse en négligeant les interactions entre molécules, la formule (15) de POYNTING conserve la forme de cette relation à pression ou densité constante).

D'autre part, dans le cas des solutions idéales d'un solide dans un liquide, on sait (¹⁸) que la fraction molaire est donnée par la formule :

$$\log_{10} x_2 = \frac{L_f (T_f - T)}{4,57 T T_f}$$

(L_f et T_f sont la chaleur et la température de fusion du corps dissous). Si nous avons une solution très diluée renfermant m grammes de solide pour p grammes de solvant (suivant nos notations antérieures) la fraction molaire x_2 est à peu près proportionnelle à m/p et

$$\log_{10} m/p = \frac{L_f}{4,57} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\log_{10} m = \frac{L_f}{4,57 T_f} - \frac{L_f}{4,57} \left(\frac{1}{T} \right) = \log_{10} p$$

Si $p = \text{Cte}$, on retrouve une formule de la forme $\log m = A + B/T$ (20) avec A et $B = \text{Ctes}$.

Les solutions réelles s'écartent toujours plus ou moins des solutions idéales, mais dans bien des cas, elles obéissent malgré tout à une relation de la forme (20) pour les fortes dilutions, étant donné que cet effet est gouverné par l'existence d'une énergie d'activation qui détermine le passage de la phase solide dans la vapeur ou la solution. Dans le cas des gaz fortement comprimés, nous pouvons supposer que la masse de phénanthrène contenue dans 1 cm³ est due à la tension de vapeur du solide (modifiée par la pression) et à l'effet dissolvant du gaz comprimé (*). Si les deux effets sont additifs, comme tous deux obéissent à une loi de la forme (20), leur superposition doit conserver la forme de cette loi.

C) DISCUSSION DES RÉSULTATS A HAUTE PRESSION.

1°) Difficultés d'applications des raisonnements théoriques valables à basse pression.

Les équations que nous avons étudiées précédemment ont été établies en assimilant la phase vapeur à un gaz parfait ; il est donc impossible de les utiliser pour expliquer des résultats obtenus avec des pressions de quelques centaines d'atmosphères. Pour rendre compte de ceux-ci, on pourrait utiliser l'équation générale (1, chapitre 3) obtenue pour l'équilibre des systèmes binaires. Mais le calcul de $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$ exige,

comme nous l'avons déjà noté, la connaissance de l'équation d'état du gaz compresseur ; la vapeur du solide ne peut pas, elle-même, être assimilée à un gaz parfait et il faudrait tenir compte des énergies d'interaction entre les molécules du solide et du gaz compresseur. Ces calculs sont difficiles et exigent de nombreuses hypothèses.

Comme nous l'avons déjà suggéré, il n'est peut-être pas impossible de considérer que, dans le cas des gaz très comprimés, il y a superposition de deux phénomènes additifs :

1) une vaporisation du solide, fonction de la température et de la pression, calculable en supposant qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules du solide et du gaz compresseur ; ce terme serait alors indépendant de la nature des gaz et

2) une interaction entre les molécules de gaz et de solide qui modifie la quantité de solide vaporisée d'après le premier processus et qui dépendrait alors de la nature du gaz pour un même solide. Cependant, une difficulté se présente déjà lorsqu'on essaie de

(*) Cette superposition des deux phénomènes a été déjà envisagée par POLLITZER et STREBEL (¹⁹).

choisir une fonction de la masse du solide dissous qui puisse convenir pour caractériser chacun de ces deux termes. En effet, le premier doit représenter une pression de vapeur et le second une masse (ou un nombre de molécules). Or, pour de fortes pressions, on ne peut pas admettre que la masse de solide dans la phase gazeuse soit proportionnelle à sa pression partielle lorsque la densité ou la température de la phase gazeuse varient (*), et la quantité accessible à l'expérience est seulement la masse. Nous ne pouvons donc pas faire appel à la formule de POYNTING⁽⁹⁶⁾ (qui, d'ailleurs, assimile la vapeur à un gaz parfait), sous sa forme originale pour représenter notre premier terme.

Si nous considérons le problème du point de vue de la thermodynamique statistique, la difficulté semble se trouver aplanie par le fait que l'on considère dans le raisonnement, d'abord des nombres de molécules et des volumes molaires et que la pression est ensuite déduite par des relations entre ceux-ci. C'est ainsi que dans la formule (16) (de FOWLER et

GUGGENHEIM), $\frac{Pv}{kT}$ a été mis à la place de l'expres-

sion $\frac{n_A + n_B}{V_g} v$ (n_A nombre de molécules de solide,

n_B nombre de molécules de gaz et V_g volume, pour la phase gazeuse), en admettant l'équation des gaz parfaits. De même, dans cette équation, $\log p$ pro-

vient de l'expression $\log \left(\frac{N_A}{V} + \log kT \right)$ (N_A étant

le nombre de molécules de solide A dans le volume V), en admettant encore l'équation des gaz parfaits. Si nous remplaçons ces quantités par leurs valeurs initiales dans l'équation (16) et négligeant n_A devant n_B et en remarquant qu'avec nos notations primitives :

$$\frac{n_B}{V_g} = \frac{\rho}{M} \quad \text{et} \quad \frac{N_A}{V} = \text{Cte} \cdot m$$

(ρ = densité du gaz en g/cm^3)

M = masse moléculaire du gaz

$\mathcal{N}$ = nombre d'AVOGADRO,

on trouve, à température constante :

$$\text{Log } m = -\frac{\chi}{kT} + \frac{\rho v_s}{M} + \text{Cte} \quad (21)$$

(ou $\text{Log } m \neq \text{Cte} \cdot \rho + \text{Cte}$)

v_s = volume molaire du solide ;

M = masse moléculaire du gaz.

(*) Par contre, on peut admettre cela à température et densité constantes, aux très grandes dilutions.

La forme directement issue du raisonnement statistique introduit donc des données directement accessibles à l'expérience et il semble possible d'introduire l'effet spécifique de la pression comme une fonction de la densité du gaz compresseur.

2°) *Modification de la démonstration de Poynting pour tenir compte de la présence d'un gaz comprimé non parfait* (fig. 30).

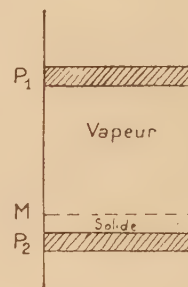


Fig. 30.

a) Nous allons rappeler rapidement la démonstration originale de la formule de POYNTING⁽⁹⁶⁾ dans le cas d'un solide incompressible. Soit un cylindre imperméable calorifugé fermé par deux pistons P_1 et P_2 dont l'un P_2 comprime le solide sur une paroi M perméable à la vapeur de ce solide. On appelle P la pression exercée par le piston P_2 sur le solide ; p_0 la pression de vapeur pour $P = 0$ et p cette pression de vapeur pour la pression P . Le volume molaire de la vapeur du solide complètement vaporisé sera V_0 sous la pression p_0 et V sous la pression p . Le volume molaire du solide sera v_s . On effectue le cycle suivant :

1°) compression du solide à la pression P ;

2°) vaporisation de ce solide à la pression de vapeur p ;

3°) détente de la vapeur de p à p_0 ;

4°) condensation de la vapeur en solide sous la pression p_0 . Ce cycle nous ramène à l'état initial et peut être effectué de manière réversible à $T = \text{Cte}$. Dans ces conditions,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{et} \quad \int dQ = 0 \quad \text{donc} \quad \int dW = 0$$

Les différents travaux W effectués au cours du cycle sont faciles à calculer (le travail fourni au système est positif et on raisonne sur une molécule de solide) :

$$1^\circ W_1 = 0$$

$$2^\circ W_2 = -pV + Pv_s$$

3° $W_3 = -RT \text{ Log } \frac{p}{p_0}$ (la vapeur étant considérée comme un gaz parfait) ;

$$4° W_4 = p_0 V_0 - p_0 v_s.$$

Donc $-\text{Log } \frac{p}{p_0} = \frac{(P - p_0) v_s}{RT}$ (22) (p_0 est généralement petit devant P).

b) Reprenons cette démonstration dans le cas où le cylindre est rempli de gaz G comprimé, de densité $\rho = \text{Cte}$, dans ce cas, comme il a été dit plus haut, la vapeur ne peut plus être considérée comme un gaz parfait, mais à température et densité constantes, on peut considérer que la pression partielle de vapeur dans un volume donné est proportionnelle à la masse de solide vaporisé :

$$\frac{p}{m} = \text{Cte à } \rho \text{ et } T \text{ constants}$$

m = masse de solide vaporisé dans 1 cm^3 ;

or, m est relié au volume molaire de la vapeur par

$$V = \frac{M}{m} \quad (23)$$

(M = masse moléculaire du solide), donc :

$$pV = \text{Cte à } \rho \text{ et } T \text{ constants}$$

Posons $pV = \Phi(\rho, T)$. Supposons que le cylindre soit occupé par un gaz comprimé, le piston P_1 étant perméable à ce gaz, mais non à la vapeur de phénanthrène et la membrane M étant perméable à la vapeur de phénanthrène, mais non au gaz ; nous pouvons dans ces conditions reprendre le cycle de POYNTING, en supposant qu'il n'y a aucune interaction entre le gaz et la vapeur : (fig. 31).

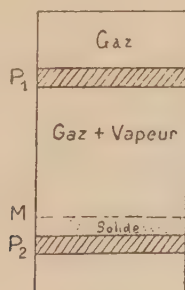


Fig. 31.

1° compression du solide à une pression P égale à celle du gaz de densité ρ ;

2° vaporisation du solide à la pression p et dilution dans le gaz de densité ρ par remontée du piston semi-perméable P_1 ;

3° dilution du mélange gaz + vapeur par remontée du piston P_1 jusqu'à ce que la pression partielle de vapeur p_0 du solide soit égale à celle du solide dans le vide ;

4° condensation du solide sous la membrane, à la pression p_0 .

Les travaux effectués seront, si ρ et T sont constants :

$$1° W_1 = 0 ;$$

$$2° W_2 = -pV + P v_s \text{ ou } W_2 = -\Phi + P v_s \text{ (le gaz } G \text{ ne travaille pas) ;}$$

$$3° W_3 = - \int_V^{V_0} p dV, \text{ soit}$$

$$W_3 = - \int_V^{V_0} \frac{\Phi}{V} dV = -\Phi \text{ Log } \frac{V_0}{V}$$

ou, d'après (23) :

$$W_3 = -\Phi \text{ Log } \frac{m}{m_0}$$

$$4° W_4 = p_0 V_0 - p_0 v_s = \Phi - p_0 v_s.$$

En faisant comme précédemment, $\Sigma W = 0$, on trouve :

$$\Phi \text{ Log } \frac{m}{m_0} = P v_s - p_0 v_s.$$

et, si p_0 est très petit devant P :

$$\text{Log } \frac{m}{m_0} = \frac{P v_s}{\Phi(\rho, T)} \quad (24).$$

Ce raisonnement présente l'avantage d'introduire les quantités mesurables m à la place des pressions partielles de vapeur p . Pour poursuivre le raisonnement, il faut faire une hypothèse sur la fonction $\Phi(\rho, T)$. Nous supposons (sans chercher à justifier cette hypothèse qui ne peut être qu'une approximation grossière) que les molécules de solide se comportent dans la phase gazeuse comme les molécules de gaz ; c'est-à-dire que $p \bar{V}_s = P \bar{V}_g = \Phi(\rho, T)$ (25) (p et $\bar{V}_s$ sont la pression partielle et le volume molaire de vapeur du solide et P et $\bar{V}_g$ pression partielle et volume molaire de gaz dans le mélange). Cela nous conduit à :

$$\frac{p}{m} = \frac{P}{\rho} \text{ avec deux relations analogues à (23).}$$

En reportant (25) dans (24), on trouve :

$$\text{Log } \frac{m}{m_0} = \frac{v_s}{V_g} \text{ ou } \text{Log } \frac{m}{m_0} = \frac{\rho v_s}{M}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M = \text{masse moléculaire du gaz;} \\ \rho = \text{densité en g/cm}^3; \\ v_s = \text{volume molaire du solide en cm}^3; \end{array} \right.$$

c'est-à-dire précisément le deuxième terme de la formule de FOWLER et GUGGENHEIM (21).

Remarquons que si on exprime la densité ρ_A en amagats (*), on a :

$$\rho = \rho_A \rho_o^{76} \text{ et } \text{Log} \frac{m}{m_o} = \rho_A \frac{\rho_o^{76} v_s}{M} = \rho_A \frac{v_s}{22.400} \quad (25)$$

donc indépendant de la nature du gaz.

3° *Essai d'établissement d'une relation valable à des pressions plus élevées.*

D'après ce qui précède, il semble que les résultats expérimentaux devraient s'interpréter par une relation de la forme :

$$\text{Log} \frac{m}{m_o} = \frac{\rho v_s}{M} + f(\rho, T),$$

le premier terme $\frac{\rho v_s}{M}$ représentant l'effet spécifique

de la pression (terme de POYNTING), le second terme tenant compte des interactions entre molécules et tendant vers 0 lorsque ρ tend vers 0. Pour préciser la forme de ce deuxième terme, nous allons essayer de reprendre la démonstration de la formule (16) dans le cas plus général où la phase vapeur n'est plus un mélange de gaz parfaits, mais un mélange de deux

possible les notations de ces auteurs. Pour exprimer l'équilibre du cristal et de sa vapeur, nous devons écrire l'égalité des potentiels chimiques μ_A^K et μ_A^G dans le cristal et dans le gaz.

Les équations de FOWLER et GUGGENHEIM (513, 4), (514, 4) et (516, 4) nous donnent pour le cristal :

$$\mu_A^K = \varepsilon_o - \chi + kT \frac{n_A + n_B}{V} v + f(T) \quad (26)$$

n_A et n_B nombres de molécules d'espèces A et B dans la phase gazeuse de volume V et v volume d'une molécule du solide. χ représente la variation d'énergie de la molécule (dans son état fondamental) entre le cristal et le gaz ; ε_o est une constante qui dépend de l'état de référence adopté pour la mesure de χ ; nous supposons $\chi = 0$ dans la vapeur seule (sans gaz étranger), c'est-à-dire que χ ne varie pas avec ρ .

Le potentiel μ_A^G de A dans la phase gazeuse nous est donné par les équations (704, 1) et (704, 5), de FOWLER et GUGGENHEIM.

$$\mu_A^G = \varepsilon_o + kT \text{Log} \frac{n_A}{\Phi_A V} + kT \sum_B \frac{n_B}{V} 2 B_{AB}(T) \quad (27)$$

$$\text{avec } B_{AB}(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (1 - e^{-\varepsilon_{AB}/kT}) 4\pi r^2 dr \quad (28)$$

Φ_A est la fonction de partition qui ne dépend que de T et ε_{AB} représente le potentiel des forces d'interaction entre les molécules A et B. Si nous développons l'équation (27),

$$\mu_A^G = \varepsilon_o + kT \text{Log} \frac{n_A}{V} + kT \frac{n_B}{V} 2 B_{AB}(T) + kT \frac{n_A}{V} 2 B_{AA}(T) - kT \text{Log} \Phi_A(T) \quad (27 \text{ bis})$$

gaz A et B obéissant séparément à l'équation d'état limitée au deuxième coefficient du viriel :

$$PV = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right). \text{ On sait que cette équation}$$

n'est valable qu'aux pressions relativement modérées, mais son utilisation représente quand même un progrès par rapport à celle de l'équation des gaz parfaits. Comme il ne saurait être question de reprendre ici tout le raisonnement statistique, nous nous référons à FOWLER et GUGGENHEIM (30) dont nous allons donner les numéros de référence des équations. Nous conserverons également le plus

et si nous remarquons encore que :

$$\frac{n_A}{V} = \text{Cte} \cdot m = \alpha m \text{ et } \frac{n_B}{V} = \text{Cte} \cdot \rho = \beta \rho$$

$$\left(\beta = \frac{\partial \chi}{M} \right)$$

$\partial \chi$ = nombre d'AVOGADRO ;
 ρ = densité du gaz en g/cm³ ;
 M = masse moléculaire du gaz.

Nous avons d'après (26) en négligeant n_A devant n_B

$$\mu_A^K = \varepsilon_o - \chi + kT v \beta \rho + f(T) + \text{Cte} \quad (29)$$

et de même (27 bis) devient :

$$\mu_A^G = \varepsilon_o + kT \text{Log} m + 2kT B_{AB}(T) \beta \rho + 2kT B_{AA}(T) \alpha m + f(T) + \text{Cte} \quad (30)$$

En égalant (29) et (30),

$$-\frac{\chi}{kT} + \beta v \rho = \text{Log} m + 2 B_{AB} \beta \hat{\rho} + 2 B_{AA} \alpha m + f(T) + \text{Cte}$$

(*) Dans ce qui suit, nous désignerons par ρ la densité en grammes par cm³ (masse spécifique) et par ρ_A la densité en amagats.

d'où, en remarquant que :

$$\frac{\partial \chi}{\partial \rho} \rho = \frac{\rho}{M} v_s \quad (v_s = \text{volume molaire du solide})$$

et puisque χ ne varie pas avec ρ ,

$$\text{Log } m = \rho \left(\frac{v_s}{M} - 2B_{AB} \frac{\partial \chi}{\partial M} \right) - 2B_{AA} \alpha m + f(T) + Cte \quad (31)$$

Cette équation tient compte de l'effet de compression pure du solide $\left(\frac{\rho v_s}{M} \right)$ représente le terme de POYN-
TING); B_{AB} , d'après l'équation (28) tient compte

des forces d'interaction entre les molécules d'espèces A et B (phénanthrène et azote) et B_{AA} tient compte des forces d'interaction entre deux molécules de phénanthrène; m étant petit, le terme $2 B_{AA} \alpha m$ est petit devant $2 B_{AB} \rho$ et peut être négligé. Dans ces conditions, nous retrouvons la formule :

$$\text{Log } m = A(T) + B(T) \rho$$

ou, comme, pour $\rho = 0$

$$\text{Log } m_0 = A(T)$$

$$\text{Log } \frac{m}{m_0} = B(T) \rho = \rho \left(\frac{v_s}{M} - 2 B_{AB} \frac{\partial \chi}{\partial M} \right) \quad (32)$$

Notons que le coefficient du terme en ρ :

$$B(T) = \frac{v_s}{M} - \frac{\partial \chi}{\partial M} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\epsilon_{AB}/kT} \right) 4\pi r^2 dr \quad (33)$$

dans lequel ϵ_{AB} peut être remplacé par exemple par

le potentiel des forces de LENNARD JONES : $\frac{c}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}$

(r = distance d'une molécule d'azote et d'une molécule de phénanthrène), exprime les différentes pentes que nous observons avec différents gaz compresseurs. Dans ce sens, la mesure de la dissolution des solides dans les gaz est susceptible d'apporter d'importants renseignements sur ces forces et sur leurs variations avec la nature du gaz.

4° Application de la discussion précédente à nos résultats expérimentaux (phénanthrène-azote).

a) Mise en équation de nos résultats expérimentaux.

La solubilité du phénanthrène dans l'azote étant représentée en première approximation par deux

séries de droites, en fonction de ρ et de $1/T$, on peut la représenter par une équation de la forme :

$$\log_{10} m = A + B\rho + \frac{C}{T} + D \frac{\rho}{T} \quad (34)$$

A, B, C, D étant des constantes que l'on peut déterminer graphiquement.

La figure 32 montre que nos résultats expérimentaux sont bien représentés par :

$$\log_{10} m = 4.45 - \frac{3600}{T} + \frac{1.48}{T} \rho_A \quad (35)$$

(les droites tracées correspondent à cette équation ; les points sont les points expérimentaux).

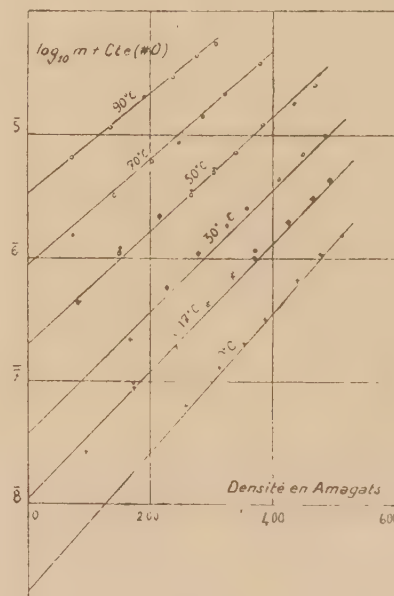


Fig. 32.

○ $\lambda \pm 2850 \text{ Å}$
+ $\lambda \pm 2450 \text{ Å}$

b) Tension de vapeur du phénanthrène solide (*).

En faisant $\rho_A = 0$ dans l'équation (35), on obtient :

$$\log_{10} m_0 = 4.45 - \frac{3600}{T} \quad (36)$$

(*) Cette méthode pourrait être utile pour mesurer la tension de vapeur de corps de faible tension de vapeur qui, peu stables, ne peuvent être chauffés suffisamment pour permettre une bonne mesure ; la détermination exacte d'une concentration pourrait

La loi des gaz parfaits donne pour T voisin de 300°K
 $\log_{10} p = \log_{10} m + 5,02$ (p en mm de mercure)
 ou, d'après (36) :

$$\log_{10} p = 9,47 - \frac{3600}{T} \quad (36 \text{ bis})$$

Si nous comparons cette équation avec celle de MORTIMER et MURPHY⁽⁸⁴⁾, pour la tension de vapeur du phénanthrène liquide (vers 200°C) dont nous avons déjà parlé :

$$\log_{10} p = 7,771 - \frac{2990}{T} \quad (37)$$

On voit que la pente de (36 bis) est supérieure à celle de (37), ce qui est normal⁽¹⁷⁾, p. 178). D'autre part, les deux droites doivent se couper au point triple du phénanthrène qui est voisin de 98°C d'après les tables de constantes. En égalant (36 bis) et (37),

$$\mathcal{U}_{B_{AB}}(T) = -\frac{\mathcal{U}}{2} \int_0^\infty \left(e^{-\varepsilon_{AB}(r)/kT} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \quad (41)$$

on trouve $T = 359^\circ\text{K}$ ou 86°C . La différence est de 12°C , mais on peut néanmoins considérer ce résultat comme satisfaisant, étant donné le manque de précision de nos mesures absolues (*) (nous avons, en effet, noté à plusieurs reprises que l'évaluation à 10^{-6} g de phénanthrène par cm^3 d'azote comprimé à 600 atm. et 17°C n'était qu'un ordre de grandeur); d'autre part, nos résultats ne sont probablement représentés par des droites qu'en première approximation et l'extrapolation de celles-ci jusqu'à $p = 0$ est un peu hasardeuse. Cet accord confirme notre évaluation de la valeur absolue des masses de phénanthrène par cm^3 de gaz comprimé.

c) L'interaction entre les molécules.

Pour le phénanthrène, le terme de POYNTING est $\log_{10} m/m_0 = 0,0028 \rho_A$. Si nous mettons ce terme en évidence dans l'équation (35), elle s'écrit :

$$\log_{10} m/m_0 = 0,0028 \rho_A - (0,0028 - 1,48/T) \rho_A \quad (38).$$

La comparaison des équations (38) et (32) permet d'évaluer numériquement le terme B_{AB} dans le cas de l'interaction d'une molécule de phénanthrène et d'une molécule d'azote. En effet, la densité ρ en g/cm^3 étant reliée à la densité ρ_A en amagats par :

$$\rho \text{ g/cm}^3 = \rho_A \times \rho_0^{76}$$

alors être faite, par exemple, par une méthode directe à très forte pression où la concentration par cm^3 du corps dont on désire mesurer la tension de vapeur serait multipliée par une importante puissance de 10. D'ailleurs, même si cette détermination exacte ne peut pas être faite, la pente de la droite obtenue par extrapolation jusqu'à une densité nulle de gaz étranger permet d'obtenir la chaleur de sublimation du solide.

(*) Notons, d'ailleurs, que les droites représentant les équations 36 bis et 37 ayant des pentes voisines, une faible erreur sur les coefficients numériques de ces équations peut changer notablement la position de leur point d'intersection.

l'équation (32) s'écrit :

$$\text{Log} \frac{m}{m_0} = \left(\frac{\rho_0^{76} v_s}{M} - 2 B_{AB} \rho_0^{76} \frac{\mathcal{U}}{M} \right) \rho_A$$

ou :

$$\log_{10} \frac{m}{m_0} = \left(\frac{v_s \times 0,43}{22,400} - 2 B_{AB} \frac{\mathcal{U} \times 0,43}{22,400} \right) \rho_A$$

$$\log_{10} \frac{m}{m_0} = \left(0,0028 - \frac{0,86}{22,400} \mathcal{U} B_{AB} \right) \rho_A \quad (39)$$

Par identification de (39) avec l'égalité expérimentale (38), on trouve :

$$\mathcal{U} B_{AB} = 75,4 - \frac{38,200}{T} \text{ cm}^3/\text{moles} \quad (40)$$

La fonction $B_{AB}(T)$ définie par l'égalité (28) peut s'écrire :

Calculée en utilisant le potentiel de LENNARD JONES⁽⁴⁰⁾, p. 48 et suivantes)

$$\varepsilon_{AB}(r) = 4 \varepsilon_{AB}^* \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right] \quad (42)$$

elle se ramène à une forme réduite :

$B_r(T_r)$ définie par :

$$\mathcal{U} B_{AB}(T) = \frac{\pi}{6} \sigma_{AB}^3 \mathcal{U} B_r(T_r) \quad (43)$$

$$T = \frac{\varepsilon_{AB}^*}{k} T_r \quad (44)$$

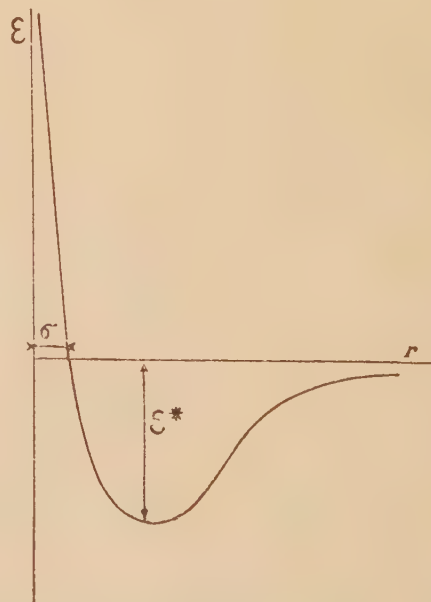


Fig. 33

où $B_r(T_r)$ est une fonction universelle, la même que pour un second coefficient du viriel. Les quantités ε^* et σ représentent les grandeurs indiquées sur la figure 33; rappelons que σ est à peu près la somme des rayons des deux molécules considérées.

Les valeurs expérimentales de $\mathcal{B}_{AB}(T)$ exprimées par l'équation (40) sont négatives au voisinage de 300°K et probablement assez voisines de 0 car, d'après (40), on aurait $B_{AB}(T) = 0$ pour $T \approx 500^\circ\text{K}$ température supérieure à celle de nos mesures, mais du même ordre de grandeur.

La courbe figure 34 représente les variations de B_r en fonction de I/T_r ; nous l'avons déduite d'une courbe analogue due à HIRSCHFELDER et ROSEVEARE (41), par modification des ordonnées. On voit sur la figure 34 que pour une assez grande portion de la courbe, aux environs de $I/T_r = 0,5$, B_r est représenté approximativement par :

$$B_r = 3,8 - \frac{13}{T_r} \quad (45)$$

En portant dans (43) les valeurs de $B(T)$ et de $B_r(T_r)$ données par (40) et (45) et en tenant compte de (44), et en identifiant, on peut calculer σ_{AB} et ε_{AB}^* ; on trouve ainsi :

$$\sigma_{AB} = 3,98 \text{ \AA} \text{ soit } \approx 4 \text{ \AA} \quad (46)$$

$$\varepsilon_{AB}^* = 2,04 \cdot 10^{-14} \text{ ergs soit } \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ ergs} \quad (47)$$

(On peut vérifier d'autre part, que pour cette valeur de ε_{AB}^* , I/T_r varie de 0,54 à 0,40 lorsque T varie de 273 à 373°K (températures limites de nos mesures);

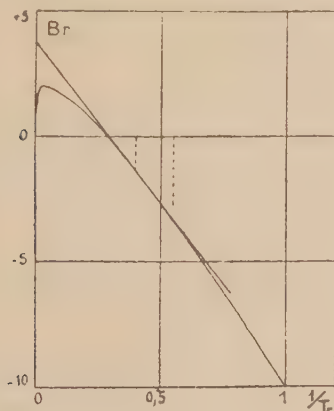


Fig. 34.

ce qui justifie la portion du graphique de la figure 34 utilisée pour établir l'équation (45).

La valeur de σ_{AB} étant voisine de la somme des rayons des deux molécules considérées, on peut

retrouver facilement son ordre de grandeur; le diamètre de choc des molécules d'azote est voisin de 3,7 Å (30, p. 285); le volume de la molécule de phénanthrène déduit de la densité du solide et des études aux rayons X est voisin de 250 Å³; si l'on ne tient pas compte de la forme exacte de cette molécule, son diamètre de choc doit être de l'ordre

de $\sqrt[3]{250} \approx 6,3 \text{ \AA}$, ce qui donnerait pour l'ordre de grandeur de σ_{AB} :

$$\frac{6,3 + 3,7}{2} \approx 5 \text{ \AA}$$

ce qui est bien de l'ordre de grandeur du σ_{AB} obtenu ci-dessus (égalité) (46).

D'autre part, un calcul direct, très grossièrement approximatif des forces de dispersion de LONDON pour le couple phénanthrène-azote, permet d'obtenir un ordre de grandeur des constantes de force. Le potentiel attractif de deux molécules d'espèces différentes A et B est donné par la formule :

$$\varepsilon = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \frac{I_A I_B}{(I_A + I_B)} \quad (\text{référence } 40, \text{ p. 48 et suivantes})$$

les α sont les polarisabilités et les I les énergies d'ionisation. Leurs valeurs pour N₂ sont connues (40, p. 48 et suivantes). Pour le phénanthrène, nous avons supposé provisoirement que les polarisabilités des liaisons C-C (40, p. 58) ajoutaient purement et simplement leurs effets et nous avons négligé tout effet d'anisotropie; l'énergie d'ionisation a été déduite de la limite spectrale d'absorption. Dans ces conditions, on trouve :

$$\varepsilon_{\text{attr}} \approx -6 \cdot 10^{-10} \frac{I}{r^6} \quad (r \text{ en \AA})$$

Identifiant avec le terme attractif de la formule de LENNARD-JONES (42) et adoptant pour σ_{AB} la valeur précédente (5 Å), on aurait :

$$\varepsilon_{AB}^* = 0,98 \cdot 10^{-14} \text{ ergs}$$

valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue en essayant d'interpréter les valeurs expérimentales de $B_{AB}(T)$ (égalité (47)). Une meilleure correspondance ne pouvait pas être espérée étant donné l'incertitude des données relatives à la molécule de phénanthrène, mais la méthode de discussion des résultats utilisée ci-dessus permettrait probablement de tirer des données utiles de ε^* et de σ_{AB} dans le cas de molécules plus simples.

d) Les dissolutions dans l'hydrogène.

Lorsque le gaz comprimé est l'hydrogène, on peut s'attendre à ce que les forces intermoléculaires soient moins importantes et il est normal que les pentes des

droites représentant $\log_{10} m$ en fonction de ρ_A soient inférieures à celles que l'on obtient avec l'azote ou l'argon.

Dans le cas de nos résultats expérimentaux obtenus avec le phénanthrène (courbes 3, fig. 35), on trouve que la pente de la droite de POYNTING (b) est supérieure à celle de la droite expérimentale (c); cela signifierait que le terme B_{AB} de la formule (31) présente un signe différent pour l'azote et l'hydrogène à 50°C, ce qui ne semble pas impossible car, comme le montre la figure 34, B_r et par suite B_{AB} peuvent être positif ou négatif. Cependant, si nous faisons la même comparaison dans le cas de résultats numériques obtenus avec les systèmes eau-hydrogène et benzène-hydrogène déjà considérés (fig. 28 et 24), nous constatons que, comme le montre la figure 35, la droite de POYNTING représente assez bien à elle seule les résultats expérimentaux. Cela nous fait penser que, peut-être la correction obtenue par l'étude des solutions non saturées de phénanthrène dans l'azote et dans l'argon (fig. 13) et que nous avons admise au chapitre II, comme étant la même pour l'hydrogène, est trop forte pour ce dernier gaz. Nous avons tracé (fig. 35, courbes 3) la courbe (a)

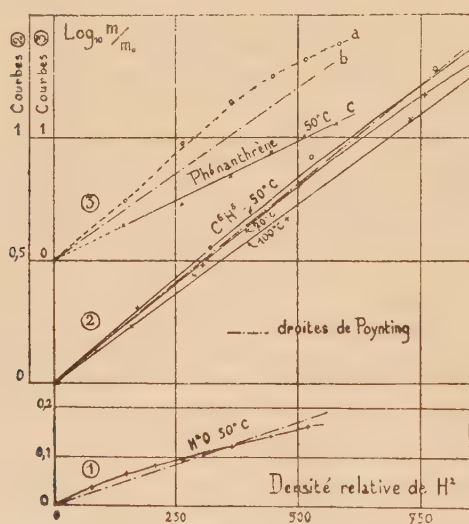


Fig. 35.

obtenue en admettant que la densité optique de la solution est proportionnelle à la masse de phénanthrène dissoute quelle que soit la pression, c'est-à-dire en admettant que la correction est nulle. On voit que la droite de POYNTING est intermédiaire entre les deux courbes. Si la correction à effectuer est plus faible dans le cas de H^2 que dans celui de l'azote et de l'argon, il se peut que la droite de POYNTING coïncide encore avec la courbe expérimentale. Une vérification expérimentale serait utile, mais nous n'avons pas pu l'effectuer jusqu'ici,

5°) *Comparaison possible de la dissolution dans les gaz avec la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression.*

Les études expérimentales faites sur la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression ont donné des résultats analogues aux nôtres et nous croyons utile de les rapprocher de ceux-ci. D'après l'égalité (35), nos résultats sur la dissolution du phénanthrène dans l'azote pourraient être assez bien représentés dans la limite des erreurs d'expérience par :

$$\log_{10} m = 4,45 - \frac{3.600}{T} + \frac{1,48 \rho_A}{T}$$

$$\text{d'où : } m = e^{10,2} \cdot e^{-\frac{(8280 - 3,40 \rho_A)}{T}} \quad (48)$$

expression qui est de la forme :

$$m = Ae^{-\mathcal{E}/kT} \quad (49)$$

avec $\mathcal{E} = Cte - \Delta\chi$

la quantité $\Delta\chi$ représentant la variation d'énergie d'activation $\mathcal{E}$ de la molécule vaporisée dans le vide et de la même molécule vaporisée dans le gaz de densité ρ_A . On voit que l'énergie d'activation $\mathcal{E}$ décroît lorsque la pression croît, d'une manière linéaire de ρ_A (en première approximation).

Ainsi interprétée, la dissolution dans le gaz pourrait être rapprochée de la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression. L'étude de celle-ci fait apparaître trois types de réactions ⁽¹¹⁵⁾.

1° Les réactions « normales », c'est-à-dire les réactions bimoléculaires dans lesquelles interviennent des ions, où la pression exerce une influence accélératrice, mais où cet effet n'est pas très grand et n'augmente pas très rapidement avec la pression (de l'ordre de 5 fois pour 12.000 atm.).

2° Les réactions « lentes », c'est-à-dire les réactions bimoléculaires entre particules neutres où la pression a une grande influence accélératrice qui augmente très vite avec la pression (de l'ordre de 10 fois à 5.000 atm. et 45 fois à 8.500 atm.).

3° Les décompositions unimoléculaires où la réaction est faiblement retardée par la pression (1,5 fois à 3.000 atm.).

Dans tous les cas, les résultats sont représentés à pression constante par la formule d'ARRHÉNIUS :

$$K = Ae^{-E/kT} \text{ comparable à l'équation (49).}$$

(K = constante de vitesse ; A et E = deux constantes variant avec la pression).

D'une manière générale, on observe que A et E varient dans le même sens. Dans notre cas, A (éq. (49)) est une constante ; mais ce n'est qu'une approxima-

tion et il ne serait pas impossible, tout en restant dans la limite des erreurs d'expériences de donner au coefficient B de l'équation (34) une faible valeur négative. Dans ces conditions, notre égalité (48) deviendrait :

$$m = (10,2 + 2,3 B_{\phi_A}) e^{\frac{(8280 - 3,40 \phi_A)}{T}}$$

et les valeurs de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{E}$ de l'équation (49) varieraient dans le même sens lorsque la pression varie.

D'autre part, EVANS et POLANYI ⁽²³⁾ ont montré que la variation de la constante de vitesse K se rattache à la variation de la constante d'équilibre K_1 avec la pression et que cette dernière peut être représentée par l'équation :

$$\frac{d}{df} \text{Log } K_1 = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{RT}$$

$(\alpha_2 - \alpha_1) f$ étant le changement d'énergie du système passant de l'état 1 à l'état 2 lorsqu'on choisit f

comme variable. Si cette variable est la pression, on trouve :

$$\frac{d}{dp} \text{Log } K = \frac{\Delta V}{RT}$$

formule très comparable à l'égalité (4) :

$$\frac{d}{dp} \text{Log } y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \quad (4)$$

discutée ci-dessus.

Nous n'insisterons pas sur cette comparaison, notre but étant seulement de montrer la possibilité d'un rapprochement entre les deux phénomènes dont les mécanismes sont évidemment très différents (les températures de vaporisation présentent toutefois l'avantage de permettre la mise en évidence d'interactions faibles, car les énergies qu'elles mettent en jeu sont beaucoup moins importantes que dans les réactions chimiques).

TROISIÈME PARTIE

ETUDE DE LA PERTURBATION DES RAIES SPECTRALES PAR LA PRESSION JUSQU'A 1200 Kg/cm²

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL DES DONNÉES THÉORIQUES ET DES RÉSULTATS ANTÉRIEURS

I. — Définitions (*).

La meilleure méthode pour caractériser une raie spectrale déformée est de donner la répartition d'intensité $I(\nu)$ dans cette raie. En portant $I(\nu)$ en fonction de $(\nu - \nu_0)$, ν_0 étant la position initiale du maximum de la raie non déformée, on obtient à la fois le profil de la raie et le déplacement de son maximum. Pour que $I(\nu)$ soit indépendant de l'épaisseur de la couche absorbante ou émettrice, on le rapporte à une couche infiniment mince d'atomes. Dans les exposés théoriques, on a généralement l'habitude de choisir les constantes de proportionnalité de telle sorte que l'intensité totale de la raie soit égale à 1 :

$$\int_0^{\infty} I(\nu) d\nu = 1$$

La demi-largeur γ de la raie est définie par l'équation :

$$I\left(\nu_m \pm \frac{1}{2} \gamma\right) = \frac{1}{2} I(\nu_m)$$

où ν_m correspond au maximum de la raie. Dans le cas particulier de l'absorption, la quantité $I(\nu)$ est

proportionnelle au coefficient d'absorption ϵ et pratiquement la détermination du profil de la raie $I(\nu) = f_1(\nu - \nu_0)$ se fera en mesurant $\epsilon = f_2(\nu - \nu_0)$.

En ce qui concerne l'asymétrie, nous conviendrons de dire qu'il y a, par exemple, asymétrie vers le rouge, lorsque la raie sera plus dégradée vers le rouge et plus abrupte vers le violet. Plusieurs définitions ont été proposées pour caractériser numériquement l'asymétrie, mais les quantités qu'elles représentent n'interviennent pas directement dans les exposés théoriques et d'ailleurs, elles ne donnent jamais autant d'informations que la connaissance du contour exact. Nous n'aurons pas à les employer.

II. — Causes produisant un élargissement des raies spectrales ⁽⁷⁴⁾ (26, p. 232).

A) ELARGISSEMENT INDÉPENDANT DE LA DENSITÉ DU GAZ.

1° Largeur naturelle des raies.

En théorie classique, on considère l'atome émetteur comme un oscillateur émettant une fréquence ν_0 . Par suite de l'émission, l'amplitude des oscillations s'amortit avec le temps et la radiation n'est plus monochromatique. En mécanique quantique, la largeur naturelle des raies résulte du fait que chacun des deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 entre lesquels se produit la transition n'est pas infiniment étroit mais a une largeur finie ΔE_1 et ΔE_2 .

2° Elargissement par effet Doppler.

Il provient du fait que les particules émettrices ou absorbantes sont en mouvement constant par

(*) Nous désignerons les fréquences par ν' et les nombres d'ondes par $\nu = \nu'/c$.

suite de l'agitation thermique. En absorption par exemple, supposons qu'une particule soit animée de la vitesse v_x dans le sens de propagation de la lumière incidente et qu'elle absorbe au repos la fréquence ν_0 , du fait de son mouvement, elle absorbera la fréquence :

$$\nu' = \nu_0 \left(1 - \frac{v_x}{c} \right)$$

Par suite de la diversité des vitesses v_x , on a tout un intervalle de fréquences $\Delta\nu'$ absorbé.

B) ELARGISSEMENT DES RAIES SPECTRALES SOUS L'INFLUENCE DE LA PRESSION.

1° Elargissement dû aux forces de Van der Waals.

Il est dû aux perturbations apportées par les molécules ou atomes étrangers qui altèrent l'arrangement des niveaux d'énergie de la particule optiquement active d'une manière continue dans le temps. Les niveaux d'énergie les plus élevés seront en général les plus déformés, d'où un net changement dans les différences d'énergie, c'est-à-dire les fréquences d'absorption. Si les particules perturbatrices sont neutres, les interactions se calculent en introduisant les forces de VAN DER WAALS. On a proposé plusieurs interprétations de ces forces (DEBYE, KEESOM, LONDON); celles qui sont à considérer ici sont les « forces de dispersion » de LONDON [(16, p. 121) (86) par exemple]. Le calcul conduit à une énergie d'interaction attractive :

$$\varepsilon = - \frac{3}{4} \frac{h c \nu_0 \alpha^2}{r^6} = - \frac{C}{r^6}$$

C'est sous cette forme que s'introduisent les forces de VAN DER WAALS dans les théories que nous allons rappeler plus loin. Ces forces sont additives; les potentiels d'interaction des diverses molécules (ou atomes) s'ajoutent.

2° Résonance entre atomes identiques.

Si nous considérons deux atomes identiques dans leur état fondamental, les forces précédentes vont jouer avec leur potentiel en $1/r^6$. Mais si l'un des atomes est excité, il pourra y avoir échange permanent d'un quantum lumineux entre les deux atomes (puisque'ils sont identiques). Le raisonnement introduit alors un terme en $1/r^3$ dans l'énergie d'interaction; en général, on peut négliger alors le terme en $1/r^6$ devant le terme en $1/r^3$ et

$$\varepsilon = \pm \frac{K}{r^3}$$

Ces forces étant attribuées à un échange continu d'un quantum lumineux entre deux atomes (on dit qu'il y a résonance optique), sont appelées forces de résonance. Elles ne sont pas additives, ce qui rend très difficile le calcul dans le cas de hautes pressions où l'atome devient le centre d'une perturbation continue de la part de ses voisins. A basse pression où les particules peuvent être considérées comme très distantes, le problème a pu être abordé par la théorie des chocs (voir paragraphe III). On trouve alors un élargissement proportionnel au nombre de particules par cm^3 (FURSSOW et WLASSOW (33)).

3° Elargissement dû à des particules électriquement chargées.

Si les particules perturbatrices sont des ions ou des électrons par exemple, les niveaux d'énergie sont déformés par le champ électrique créé par ces particules et l'effet est à rapprocher de l'effet STARK quadratique :

$$\varepsilon = \frac{C}{r^4}$$

Ces trois derniers effets d'élargissement dépendant de la pression présentent un caractère commun : la fréquence de l'atome émetteur est perturbée par des influences externes qui varient avec le temps. Au point de vue théorique, le problème pourra être traité à basse pression d'une manière analogue, le potentiel des forces agissant entre les particules étant différent dans chaque cas (proportionnel à $1/r^3$ pour les forces de résonance, à $1/r^6$ pour les forces de VAN DER WAALS, à $1/r^4$ dans le cas des particules chargées).

Si toutes ces causes d'élargissement étaient du même ordre de grandeur, le problème de l'élargissement final devrait tenir compte de chacune d'elles. En réalité, les élargissements indépendants de la pression (par amortissement et par effet DOPPLER) deviennent en général négligeables dès que la pression dépasse quelques centimètres de mercure. Dans le cas de l'élargissement par résonance, dont le potentiel est en $1/r^3$, les forces de VAN DER WAALS deviennent négligeables car leur potentiel est seulement en $1/r^6$.

De même, lorsqu'on voudra étudier l'élargissement dû aux perturbateurs étrangers, on s'arrangera généralement pour que le nombre de ces perturbateurs entourant la particule optiquement active soit très grand par rapport au nombre de ces particules de sorte que l'élargissement par résonance puisse être négligé.

Il ne peut être question de présenter ici tous les travaux expérimentaux et théoriques qui ont été effectués dans ce domaine de l'étude du profil et du déplacement des raies spectrales. Nous renvoyons pour plus de détails, aux articles de MARGENAU et WATSON ⁽⁷⁴⁾ et à l'ouvrage de FINKELNBURG ⁽²⁶⁾. Nous donnerons seulement quelques précisions sur l'élargissement dû aux forces de VAN DER WAALS qui nous intéresse plus directement.

III. — Théories de l'élargissement des raies spectrales par pression d'un gaz étranger ⁽⁷⁴⁾ ⁽²⁶⁾, p. 232).

1° La théorie des chocs.

Elle fut développée principalement par LORENTZ ⁽⁶⁶⁾ et WEISSKOPF ⁽¹¹¹⁾ ⁽¹¹²⁾. Dans sa théorie classique, LORENTZ supposait qu'un atome émet une fréquence unique ν_0 durant le temps T qui sépare deux chocs. La collision arrête la radiation, l'énergie de vibration étant transformée en énergie cinétique. Le temps T est variable suivant les lois de la probabilité. Le calcul de LORENTZ conduit à une demi-largeur de la raie spectrale proportionnelle à la densité relative du gaz. Mais on en déduit que l'intensité totale de la raie doit diminuer avec l'élargissement, ce qui n'a été observé que dans un petit nombre de cas.

LENZ ⁽⁶²⁾ et KALLMANN et LONDON ⁽⁴⁸⁾ et WEISSKOPF ⁽¹¹¹⁾ améliorent la théorie en considérant que la radiation ne s'arrête pas au moment du choc, mais change seulement de phase lors de l'approche des particules perturbatrices. Cette variation de phase est reliée à la variation de fréquence qui accompagne le rapprochement des particules distantes de r par :

$$\Delta \varphi = c \int_0^\infty \Delta \nu(r) dt$$

On parle alors de « choc optique » lorsque cette variation de phase est de l'ordre de 1. Mais la variation de fréquence $c \Delta \nu(r)$ est reliée à la variation d'énergie $\Delta E(r)$ par la relation :

$$\Delta E(r) = h c \Delta \nu(r)$$

Dans le cas de perturbateurs étrangers, ce sont les forces de VAN DER WAALS qui interviennent et

$$c \Delta \nu = \frac{b}{r^6}$$

Le calcul conduit, avec ces hypothèses, pour une raie spectrale, à la demi-largeur :

$$\gamma \cong 2,2 \frac{b^{2/5} \bar{\nu}^{3/5}}{c} N \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

$\bar{\nu}$ = vitesse moyenne des particules ;
N = nombre de particules par cm^3 .

L'élargissement est encore proportionnel à la densité relative du gaz. Cette théorie fut améliorée récemment par VAN VLECK et WEISSKOPF ⁽¹⁰⁶⁾ puis VAN VLECK et MARGENAU ⁽¹⁰⁷⁾.

2° La théorie statistique.

Dans les cas des fortes densités gazeuses, les théories précédentes perdent leur sens car la fréquence des chocs est telle que l'on ne peut plus considérer le rayonnement de l'atome entre deux chocs. Cet atome émetteur devient le centre d'une perturbation continue. On suppose que les déformations de ses niveaux d'énergie par les particules perturbatrices sont très lentes par rapport aux transitions électroniques. L'atome émettra alors la fréquence :

$$\nu' = \nu_0 + \frac{1}{h} (\Delta E_2 - \Delta E_1)$$

ν_0 étant la fréquence de l'atome non perturbé, ΔE_1 et ΔE_2 les énergies potentielles dues à la perturbation des états normal et excité causée par l'influence des particules extérieures. Si ces particules sont différentes de l'atome émetteur, ces énergies potentielles dérivent des forces de VAN DER WAALS et la contribution d'une particule située à la distance

$$r \text{ sera de la forme } \Delta E = -\frac{Ch}{r^6}.$$

En général, les niveaux plus élevés sont plus perturbés et $C_2 > C_1$. Si l'on a n particules situées à des distances variables r_i de l'atome, la fréquence sera donnée par :

$$\nu' = \nu_0 + b \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i^6} \quad (b = C_2 - C_1)$$

car ces perturbations sont additives.

Partant de ces hypothèses, KUHN et LONDON ⁽⁶⁸⁾ ⁽⁶⁹⁾ et MARGENAU ⁽⁷²⁾ calculent la répartition d'intensités dans la raie élargie.

D'après MARGENAU,

$$I(\nu) = k e^{-3/2} (\nu_0 - \nu)^{-3/2} e^{-\frac{\pi^2 k^2}{(\nu_0 - \nu)^2}}$$

$$\text{avec} \quad k = \frac{2}{3} \pi \sqrt{-b} N$$

(La formule n'est valable que pour $\nu_0 - \nu > 0$; pour $\nu_0 - \nu < 0$, $I(\nu) = 0$) ; ce qui donne pour la demi-largeur :

$$\gamma \cong 0,8 \frac{\pi^3}{c} |b| N^2 \text{ cm}^{-1}$$

et pour le déplacement du maximum :

$$\nu_0 - \nu = \frac{(\frac{2}{3}\pi)^3}{c} |b| N^2$$

N = nombre de particules par cm^3 , (donc proportionnel à la densité relative du gaz).

3° Cas général.

En réalité, ces deux théories qui semblent s'appliquer dans des cas extrêmes, ne sont pas sans liaison entre elles. MARGENAU et WATSON ⁽⁷⁴⁾ considèrent qu'elles sont toujours valables simultanément, mais que la théorie des chocs prédomine aux basses pressions et la théorie statistique aux fortes pressions. On peut d'ailleurs prévoir approximativement la densité limite de prédominance des deux théories en égalant les demi-largeurs prévues par chacune d'elles ; c'est ainsi que dans le cas du mercure, MARGENAU et WATSON ⁽⁷⁴⁾ prévoient ce passage pour une densité relative du gaz perturbateur d'environ 50.

D'autres théoriciens ont donné des solutions plus générales du problème de l'élargissement des raies spectrales et retrouvent comme cas particuliers des formules analogues à celles données par les deux théories précédentes. Tels sont les calculs de LINDHOLM ⁽⁶⁵⁾, de FOLEY ⁽²⁷⁾ et de HOLSTEIN ⁽⁴²⁾ basés sur l'analyse de FOURIER. JABLONSKI ⁽⁴⁷⁾ a établi une théorie différente très apparentée à celle de la distribution d'intensité dans les spectres moléculaires ; il retrouve ainsi la formule de KUHN ⁽⁵⁶⁾ et d'après FOLEY ⁽²⁷⁾, ses calculs conduisent encore dans des cas particuliers aux résultats de LORENTZ et de MARGENAU.

Toutes ces théories ne sont pas d'accord sur la valeur numérique théorique de la largeur des raies spectrales, mais elles semblent unanimes à admettre que la demi-largeur et le déplacement sont proportionnels à la densité relative du gaz à basse pression et au carré de cette densité à haute pression. Notons que tout ceci n'est valable que pour les raies de résonance de l'atome ; pour les plus hauts membres des séries spectrales des métaux alcalins, l'atome, dans son état excité, embrasse des centaines de perturbateurs. Par exemple, pour un atome de métal alcalin fortement excité, si le nombre quantique principal est égal à 30, le rayon de l'orbite de Bohr de l'électron optique est 500 Å et correspond à une sphère qui, à la pression atmosphérique, contient environ 13.000 atomes étrangers ⁽⁷⁴⁾. Il est évident que les interactions sont totalement différentes. Nous noterons seulement que FERMI ⁽²⁴⁾

a proposé une théorie applicable à ce cas et dans laquelle il tient compte :

a) du fait que le noyau de l'atome polarise tous les atomes étrangers situés dans l'orbite de l'électron de valence ;

b) du fait que l'électron de valence, dans ses rencontres avec les atomes étrangers, gagne ou perd de l'énergie. Cela le conduit, en supposant l'additivité des deux phénomènes, à un déplacement :

$$\nu_0 - \nu = - \frac{10 e^2 \alpha}{hc} N^{\frac{1}{3}} \pm \frac{ha}{2\pi cm} N$$

α = polarisabilité des perturbateurs.

a = rayon de choc des électrons dans le gaz étranger.

IV. — Examen rapide des résultats expérimentaux antérieurs obtenus en absorption avec des perturbateurs étrangers.

La déformation et le déplacement des raies spectrales, principalement vers les grandes longueurs d'onde, sous l'effet de la pression, est connu depuis longtemps. Dès 1896, HUMPHREYS et MOHLER ⁽⁴⁵⁾, en émission, notent l'asymétrie et le déplacement des raies d'arcs de nombreux éléments en présence d'air comprimé jusqu'à 14 atmosphères. Cependant, l'étude quantitative de la distribution d'intensité dans les raies spectrales élargies par la pression d'un gaz étranger ne semble remonter qu'à 1913 où FUCHTBAUER et HOFFMANN ⁽³²⁾ mesurent par photométrie photographique, le contour des raies d'absorption du césium élargies par une pression d'azote (jusqu'à 236 cm de mercure). Un grand nombre de recherches faites principalement sur le mercure et les métaux alcalins ont montré que l'élargissement et le déplacement des raies à basse pression est proportionnel à la densité relative du gaz perturbateur ⁽⁷⁴⁾. Notons, en absorption, celles de FUCHTBAUER, JOOS et DINKELACKER ⁽³¹⁾ qui ont observé cette dépendance linéaire pour la raie 2537 Å du mercure avec différents gaz comprimés jusqu'à 50 atmosphères. MARGENAU et WATSON ⁽⁷³⁾ ont fait les mêmes observations sur les raies D du sodium perturbées par l'hydrogène, l'azote et l'argon comprimés jusqu'à 17 atmosphères ; leurs mesures ont été reprises par KLEMAN et LINDHOLM ⁽⁴⁹⁾ avec plus de précision, mais sur une moins grande échelle de pression.

Dans le cas des raies du potassium élargies par pression d'azote, WATSON et MARGENAU ⁽¹¹⁰⁾ observent qu'au-delà d'une densité relative de 10, le

déplacement et l'élargissement croissent plus vite que ne le prévoit la loi linéaire. Cependant leurs mesures manquent de précision ; elles sont reprises jusqu'à 40 atmosphères par HULL (⁴³) dont les mesures confirment l'existence de cette courbure significative de la prédominance de l'élargissement prévu par la théorie statistique. HULL (⁴⁴) entreprit également de mesurer l'effet de la température sur l'élargissement et le déplacement de la raie de résonance du potassium en présence d'azote comprimé jusqu'à 15 atmosphères. Il constata que cet effet, d'ailleurs faible par rapport à celui de la pression, existe à basse pression, mais décroît lorsque la pression croît pour disparaître vers une densité relative de 10. Ce résultat est bien conforme aux théories que nous avons exposées. Des mesures analogues à celles de WATSON et MARGENAU sur le potassium ont été faites par NY et CH'EN (⁸⁹) sur le second doublet de la série principale du rubidium déformé par des pressions de gaz rares (argon, néon, hélium) atteignant 13 atmosphères.

A notre connaissance, la plupart des travaux ont été faits à des pressions suffisamment basses pour que la théorie des chocs reste valable. La prédominance de la théorie statistique semble avoir été rarement observée et seulement à sa limite inférieure. Il semble donc d'un intérêt tout particulier de faire des mesures à plus haute pression pour vérifier les théories précédemment exposées et voir la limite de validité de la théorie statistique. Tel est le but des travaux exposés dans le prochain chapitre.

$\lambda = 2,450$ et $\lambda = 2,850$ Å. Les gaz perturbateurs sont l'azote, l'argon et l'hydrogène. Les sommets des bandes étant peu aigus, la précision est seulement de ± 4 Å. Nous avons fait des mesures à 0,17, 50 et 70° C ; aucun effet de la température n'a pu

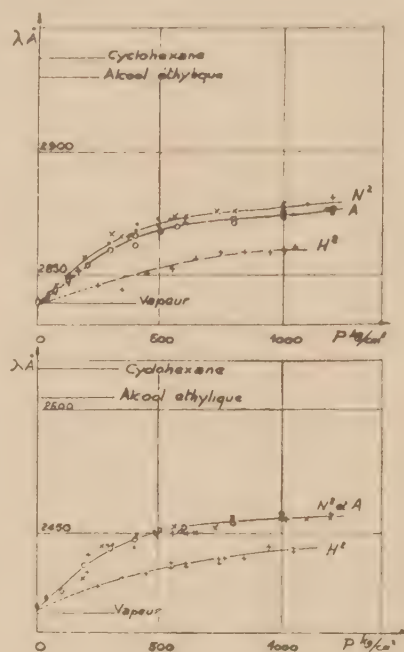


Fig. 36. — Déplacement de deux bandes d'absorption du phénanthrène dans quelques gaz comprimés.

- N² 0° C
- × N² 17° C
- ◻ N² 50° C
- ◊ N² 70° C
- Ar 19° C
- ◻ Ar 0° C

CHAPITRE II

MESURE DU DÉPLACEMENT ET DE L'ÉLARGISSEMENT DES BANDES ET RAIES SPECTRALES DE QUELQUES CORPS SOUS L'EFFET DE LA PRESSION

I. — DÉPLACEMENT DES BANDES D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTES DU PHÉNANTHRÈNE.

Ce déplacement a été mesuré occasionnellement sur les spectres mêmes qui nous ont servi à faire des mesures de dissolution. Les résultats sont représentés figure 36 pour deux bandes aux environs de

être mis en évidence. Nous avons porté, à titre d'indication, sur la même figure, l'emplacement des bandes correspondantes dans le cyclohexane et l'alcool éthylique. (Une note de MADDAMS et SCHNURMANN (⁷⁰) peut permettre d'effectuer également la comparaison avec la position de ces bandes dans l'isooctane, le chloroforme et le benzène).

Nous n'avons pas pu mesurer l'élargissement, par suite de la difficulté de connaître la base de ces bandes qui se superposent à une absorption continue. Toutefois, si cet élargissement existe, il est certainement très faible lorsqu'on passe de 1 à 1.000 atmosphères.

La figure 37 représente le déplacement de la bande $\lambda \approx 2.850$ Å pour laquelle on a porté le nombre d'ondes en fonction de la densité relative du gaz compresseur. La précision des mesures ne permet pas de mettre en évidence s'il existe d'abord une

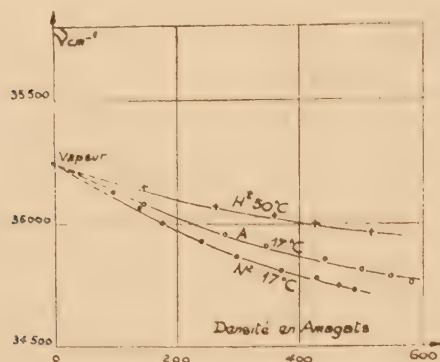


Fig. 37. — Déplacement d'une bande d'absorption du phénanthrène dans quelques gaz comprimés.

variation linéaire puis une variation quadratique en fonction de la densité du gaz perturbateur, mais à haute pression le déplacement n'est certainement pas quadratique.

II. — DÉPLACEMENT DE LA RAIE $\lambda = 2.537$ Å DU MERCURE.

Une goutte de mercure très pur était placée par distillation sous vide dans une cuve de 4 cm de longueur environ en quartz. L'intérieur de cette cuve pouvait communiquer avec l'extérieur seulement par un capillaire assez long, enroulé autour d'elle et destiné à empêcher la sortie du mercure susceptible de se déposer sur les fenêtres. Cette cuve préalablement remplie d'argon était placée dans la bombe d'où l'air était chassé avant fermeture par un balayage d'argon. Une température de 90° C s'est révélée suffisante pour que la raie du mercure soit très nette sans que son maximum soit totalement absorbé. La figure 38 représente le déplacement de la raie 2537 Å en fonction de la densité relative de l'argon à 90° C. Cette densité relative a été calculée d'après les résultats de MICHELS, HU-WIJKER et Hk. WIJCKER⁽⁸¹⁾. La dispersion de notre spectrographe étant faible (40 Å au mm), la précision est seulement de ± 1 Å. La mesure de l'élargissement de la raie est rendue impossible par l'apparition

d'une bande à environ 11 Å du maximum, du côté des courtes longueurs d'onde. Dans les conditions de l'expérience, cette bande est déjà visible à 20 kg/cm² et son intensité dépasse rapidement celle de la raie

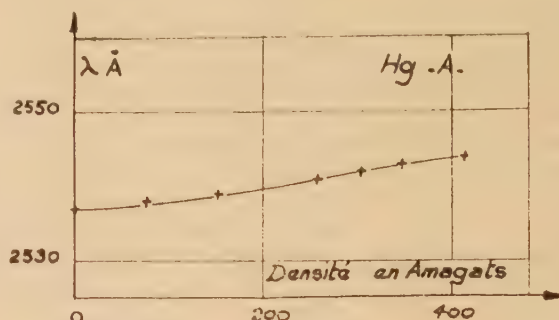


Fig. 38. — Déplacement de la raie 2537 Å du mercure sous pression d'argon.

du mercure. La figure 39 représente quatre enregistrements microphotométriques de cette raie illustrant le phénomène (la sensibilité n'est pas la même pour chacune des courbes, mais le grandissement est le même). Cette bande est probablement celle qui

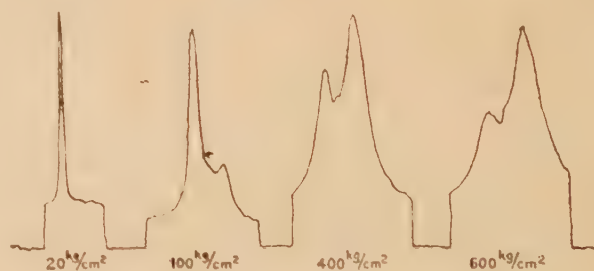


Fig. 39. — Apparition et développement d'une bande d'absorption du côté ultra-violet de la raie 2537 Å du mercure, sous pression d'argon.

fut déjà observée avec une intensité très faible par rapport à la raie 2537 Å en absorption et en fluorescence par OLDENBERG⁽⁹⁰⁾, puis par d'autres chercheurs, notamment PRESTON⁽⁹⁷⁾ et KUHN⁽⁶⁷⁾. D'après ces auteurs, la raie 2537 Å du mercure en présence d'argon serait en effet accompagnée du côté des courtes longueurs d'onde de deux bandes

diffuses à environ 2526 et 2532 Å et du côté des grandes longueurs d'onde de quelques bandes de vibration. La faible dispersion de notre spectrographe ne nous a pas permis de mettre en évidence les raies de vibration attribuées aux molécules de VAN DER WAALS Hg-A ; d'ailleurs ces raies doivent être très fortement élargies par la pression et noyées dans une absorption continue. La bande 2532 Å signalée par les auteurs ci-dessus est moins intense que la bande 2526 Å ; elle est englobée par l'élargissement de ses voisines lorsque la pression croît ; on observe cependant sur les enregistrements microphotométriques, un faible maximum qui pourrait peut-être être attribué à cette bande. Aux faibles pressions (de l'ordre de quelques centimètres de mercure), d'après PRESTON⁽⁹⁷⁾, la position des deux bandes est indépendante de la pression, mais leur intensité croît avec celle-ci. Aux fortes pressions, d'après nos mesures, la bande observée aux environs de 2526 Å à basse pression, se déplace vers le rouge en s'éloignant du maximum de la raie du mercure (l'écartement est d'environ 13 Å à 900 atmosphères). Des interprétations théoriques de ces maxima ont été données par KUHN et OLDENBERG⁽⁹⁸⁾, KUHN⁽⁹⁷⁾ et PRESTON⁽⁹⁷⁾. On peut les interpréter simplement en considérant les courbes d'énergie potentielle entre les atomes de mercure et d'argon. Si les courbes présentent une forme appropriée (qui peut d'ailleurs se justifier partiellement par le fait que les atomes de mercure à l'état excité présentent un rayon plus grand qu'à l'état fondamental), les transitions qui se produisent dans la région de ces courbes correspondant aux forces répulsives peuvent expliquer l'existence d'un maximum (voir plus loin : chapitre III₁). La pression diminuant la distance entre les particules, on peut s'attendre à ce que l'intensité de ce maximum devienne plus forte à haute pression. La présence des deux bandes est expliquée par KUHN et OLDENBERG⁽⁹⁸⁾ de la manière suivante : ils montrent en s'appuyant sur la théorie moléculaire que l'état excité de la molécule Hg-A formée par l'approche des deux atomes peut être dédoublé ; les deux bandes correspondraient alors à des transitions entre ces deux niveaux et le même niveau fondamental.

La courbe représentée figure 38 présente certainement une courbure car FUCHTBAUER, JOOS et DINKELACKER⁽⁸¹⁾ trouvent un déplacement de 0,4 Å environ pour 50 amagats, ce qui ferait un déplacement de 3,2 Å pour 400 amagats alors que nous en trouvons environ 7. Cependant la précision n'est pas suffisante pour mettre en évidence si cette courbure commence vers 60 amagats suivant les prévisions de MARGENAU⁽⁷⁴⁾ ni si le déplacement devient quadratique en fonction de la densité relative du gaz comprimé.

III. — ÉTUDE DES RAIES 4044 ET 4047 Å DU POTASSIUM SOUS PRESSION D'ARGON.

Le spectrographe dont nous disposons ne nous permettant pas de travailler vers 7.700 Å, nous avons essayé d'étudier les raies 4044 et 4047 Å qui ne sont pas des raies de résonance, mais des raies pour lesquelles la transition se fait entre le niveau de base (1 S) et le niveau 3P qui ne correspond pas à un haut degré d'excitation. Il est donc probable que la théorie de MARGENAU devrait être encore valable.

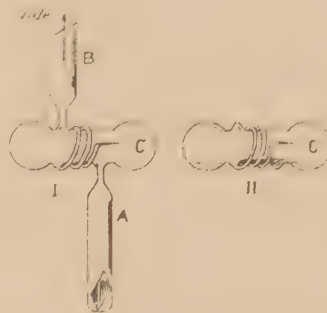


Fig. 40. — Distillation d'un métal alcalin dans la cuve d'absorption.

Le potassium pur était distillé sous vide dans une cuve en verre soufflé représentée figure 40. Au moment de l'expérience, le capillaire C était ouvert dans une atmosphère d'argon et la cuve introduite dans la bombe ; celle-ci était fermée après un balayage d'argon pour chasser l'air. Le rôle du capillaire était d'empêcher le potassium de sortir de l'ampoule et de se déposer sur les fenêtres de la bombe. Nous avons adopté ce modèle de cuve car il est simple à construire et facile à remplacer. La convexité des extrémités soufflées n'entraîne pas une différence de longueur appréciable, la cuve ayant 5 cm de longueur environ et le diamètre utile étant seulement de 5 mm.

Nous avons chauffé la bombe à une température de 380° C sans pouvoir obtenir nettement les raies d'absorption du potassium au-dessus de 200 kg/cm². Cela est dû probablement (*) à l'élargissement considérable de la bande résultant de la fusion des deux raies. Il aurait fallu élever la température ; mais comme notre chauffage s'exerçait à l'extérieur de la bombe, nous n'avons pas jugé prudent de le faire. La chose serait certainement possible avec une bombe de construction spéciale pour haute température ou un dispositif de chauffage interne. Le déplacement des raies de résonance serait plus

(*) Malgré l'effet POYNTING.

facile à étudier car leur intensité est beaucoup plus forte et d'après WATSON et MARGENAU ⁽¹¹⁰⁾ leur élargissement moins rapide. Pour mesurer le déplacement de ces raies, nous avons superposé à chaque spectre celui de l'arc au mercure dont deux raies (4.046,6 et 4.077,8 Å) encadrent de très près la zone de nos mesures.

Nous avons simplement mesuré le déplacement ; nos résultats sont représentés figure 41. La précision

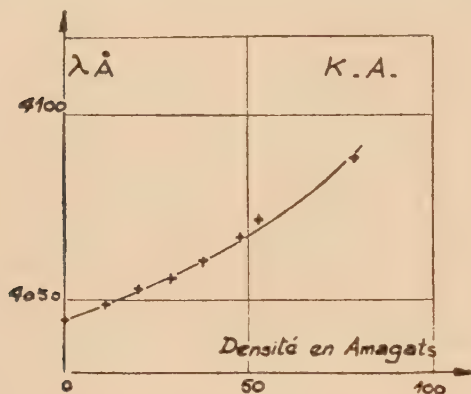


Fig. 41. — Déplacement des raies 4044 et 4047 Å du potassium sous pression d'argon.

des mesures est de ± 1 Å jusqu'à 80 kg/cm². Mais n'est que de ± 2 Å au-dessus. Les deux raies étant déjà fusionnées à 15 atmosphères, il ne peut être question de tracer une courbe pour chacune d'elles. (WATSON et MARGENAU ⁽¹¹⁰⁾ n'ont pu tracer des courbes individuelles que jusqu'à 10 atmosphères d'azote.) D'autre part, pour avoir toujours une bande nette, sans que son maximum soit totalement absorbé, nous avons dû faire varier la température de 260 à 360° C. L'erreur ainsi introduite dans la mesure doit être faible. Comme nous l'avons déjà noté, HULL ⁽⁴⁴⁾ a en effet mesuré l'effet de la température sur les raies de résonance du potassium perturbées par l'azote comprimé jusqu'à 15 atmosphères. A densité constante, une différence de température de 180° C produit un déplacement de 0,211 Å pour une densité relative de 0,8, mais ce déplacement diminue lorsque la densité croît et s'annule pratiquement pour une densité relative de 10.

Il est difficile, d'après la figure 41 de fixer à quel point la loi linéaire se transforme en une loi quadratique. Si ce passage a lieu aux environs de la même densité que pour les raies de résonance, il devrait être vers 16 amagats d'après HULL ⁽⁴³⁾. Notre dispersion et notre précision ne sont donc pas suffisantes pour le mettre nettement en évidence.

IV. — ESSAI DE DISSOLUTION DE Na DANS L'HYDROGÈNE ET ÉTUDE DE LA PERTURBATION DES RAIES D DU SODIUM PAR L'AZOTE ET L'ARGON COMPRIMÉS.

Cette étude est grandement facilitée par le fait que ces raies se trouvent dans la région visible du spectre et que l'on peut se rendre compte de l'intensité de l'absorption simplement en regardant dans le spectrographe avant de photographier le spectre.

L'introduction du sodium dans la bombe, se faisait exactement de la même manière que pour le potassium, avec une cuve de 4,5 cm de longueur environ. Les mesures de longueurs d'onde se faisaient encore par superposition de l'arc au mercure (comparaison à la raie $\lambda = 5.790,7$ Å).

1° Dissolution du sodium dans l'hydrogène.

Pour vérifier les idées de HANNAY et HOGGHART ⁽³⁸⁾ dont nous avons déjà parlé, nous avons comprimé jusqu'à 1.000 atmosphères de l'hydrogène sur le sodium aux environs de 120° C. Nous n'avons pas pu apercevoir dans le spectre les raies D. Il est donc probable que si la dissolution existe, elle est par conséquent excessivement faible et pourrait difficilement expliquer un transport de sodium suffisant pour créer une notable quantité d'amalgame à la surface du mercure dans l'expérience de HANNAY et HOGGHART. Des expériences analogues faites avec l'azote nous ont donné également un résultat négatif.

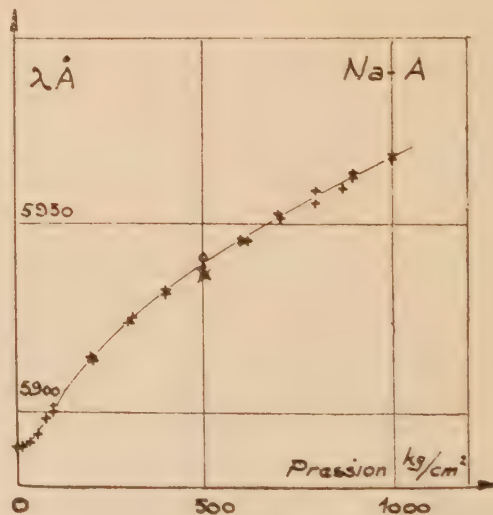


Fig. 42. — Déplacement des raies D du sodium, sous pression d'argon.

- × 500 kg/cm² 370° C.
- » 360° C.
- » 335° C.
- » 325° C.

2° Déformation des raies d'absorption du sodium par l'argon et l'azote comprimés jusqu'à 1.000 kg/cm².

Nous avons fait plusieurs séries de mesures en faisant varier la température de telle sorte que la bande résultant de la fusion des deux raies D soit la plus nette possible sans que son maximum dépasse la densité optique de 1. Avec notre longueur de 4,5 cm, nous avons ainsi été amenés à faire varier la température de 250 à 400° C pour faire passer la pression de 1 à 1.000 kg/cm².

La figure 42 représente le déplacement du maximum en fonction de la pression dans le cas de l'argon et la figure 43 le même déplacement en fonction de

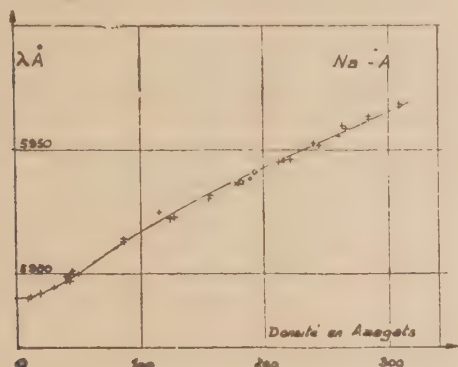


Fig. 43. — Déplacement des raies D du sodium, sous pression d'argon.

× 500 kg/cm² 370° C.
 □ » 360° C.
 ● » 335° C.
 ○ » 325° C.

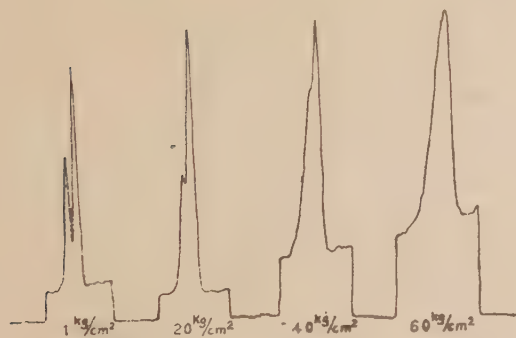


Fig. 44. — Fusion des raies D du sodium sous l'influence de la pression (argon).

la densité relative de l'argon. Pour pouvoir prolonger la courbe jusqu'à 1 kg/cm², nous avons attribué ce maximum à la raie $\lambda = 5.890 \text{ Å}$ dont l'intensité est plus forte. La figure 44 représente quelques enregis-

trements microphotométriques montrant comment la raie $\lambda = 5.896 \text{ Å}$ se fusionne avec la raie $\lambda = 5.890 \text{ Å}$. (La sensibilité n'est pas la même pour chacun des enregistrements ; elle a été choisie de telle sorte que tous aient à peu près la même hauteur, mais le grandissement est le même.) La précision des mesures est de $\pm 1 \text{ Å}$ aux faibles pressions de $\pm 2 \text{ Å}$ aux fortes pressions. La figure 45 représente le déplac-

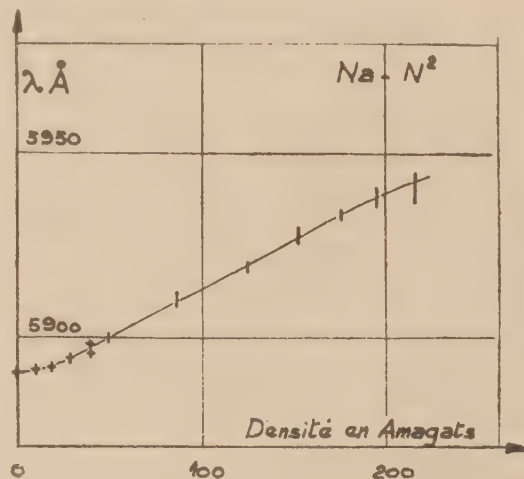


Fig. 45. — Déplacement des raies D du sodium, sous pression d'azote.

ment du maximum dans le cas de l'azote pour des pressions de 1 à 700 kg/cm² (la température variant de 250 à 360° C sur cet intervalle de pressions). Le tracé de cette courbe est moins précis que celui de la courbe relative à l'argon (fig. 43).

La densité relative de l'azote a été calculée par interpolation graphique, d'après les mesures de BARTLETT, CUPPLES et TREMEARNE (3). Les valeurs admises ont été groupées dans le tableau I. Celle de l'argon ne semble pas avoir été mesurée à des températures aussi élevées. Nous avons dû la calculer.

TABLEAU I

DENSITÉS EN AMAGATS DE N²

t °C	99,85	198,5	298,0	398,3
P. Atm	1	2	3	4
1	0,732	0,978	0,476	0,406
50	36,0	28,3	23,3	
100	70,8	55,7	45,5	38,8
200	133,7	106,8	86,5	74,2
300	187,8	148,7	123,5	106,5
400	233,7	186,6	156,9	135,9
600	308,3	250,9	214,0	187,8
800	358,2	301,8	261,3	231,5
1000	400,9	342,9	301,2	268,6

Nous avons employé pour cela l'équation de BÉATTIE et BRIDGEMAN ⁽⁴⁾ :

$$p = \frac{RT(I - \varepsilon)}{V^2} (V + B) - \frac{A}{V^2}$$

avec $R = 0,08206$

$$A = 1,2907 \left(I - \frac{0,02328}{V} \right)$$

$$B = 0,03931$$

$$\varepsilon = \frac{5,99 \cdot 10^4}{VT^3} \quad \text{pour l'argon}$$

Unités : p en atmosphères.
 V en litres par mole.

Pour justifier la validité de cette équation, nous avons comparé dans le cas de l'azote les données de l'équation (en utilisant les constantes données par BÉATTIE et BRIDGEMAN pour l'azote), avec les valeurs expérimentales déduites des travaux de BARTLETT, CUPPLES et TREAMERNE ⁽³⁾. L'écart est d'environ 3 % à 400° C et 6 % à 300° C, pour une pression de 1.000 atmosphères ; il croît lorsque la température décroît.

TABLEAU II

PRESSION D'ARGON EN ATMOSPHERES

$t^{\circ}C$	14,93	22,40	28,00	44,80	56	74,60	112	149,35	224	280	329
280	20,8	43,3	54,3	67,6	110	140	227	312	496	653	776
300	31,6	47,6	59,7	76,5	121	164	252	346	554	730	868
350	34,4	51,8	65,1	105	133	179	277	381	611	807	961
400	37,2	56,1	70,4	114	144	195	301	415	669	864	1033

Les résultats sont groupés dans le tableau II qui donne la pression en fonction de la température et de la densité en amagats. Les densités correspondant à nos conditions de température et de pression ont été obtenues d'après les nombres de ce tableau, par interpolation graphique.

Nous avons tracé une cinquantaine de profils des raies du sodium pour des pressions et températures différentes, toujours en mesurant la densité optique de 10 en 10 Å environ. La figure 46 en représente quelques-uns ; la densité optique est celle que nous avons mesurée à l'équilibre, aux températures et pressions indiquées. On voit que l'élargissement est considérable. Ces profils semblent présenter une asymétrie vers le rouge ; on sait, d'après MARGENAU et WATSON ⁽¹³⁾ que les deux raies D élargies par l'argon présentent chacune une asymétrie vers le

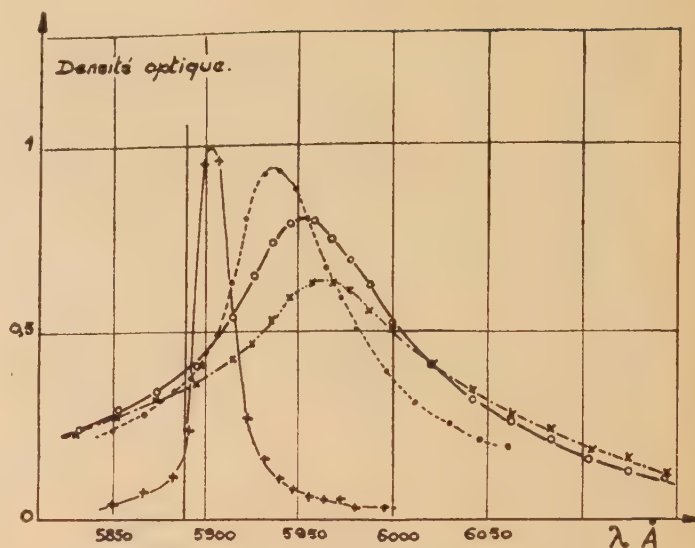


Fig. 46. — Quelques profils de la bande formée par fusion des raies D du sodium, sous pression d'argon.

- + 100 kg/cm² 300° C.
- 505 kg/cm² 360° C.
- 700 kg/cm² 380° C.
- × 900 kg/cm² 380° C.

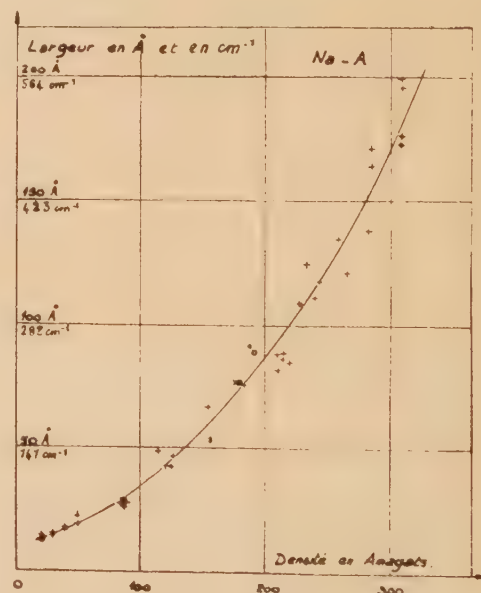


Fig. 47. — Elargissement de la bande formée par fusion des raies D du sodium, sous pression d'argon.

- × 500 kg/cm² 370° C.
- » 360° C.
- » 335° C.
- » 325° C.

rouge ; le fait que la raie $\lambda = 5.896 \text{ \AA}$ soit moins intense que la raie $\lambda = 5.890 \text{ \AA}$ doit renforcer cette asymétrie.

La figure 47 représente la variation de la demi-largeur en $\text{\AA}$ en fonction de la densité relative dans le cas de l'argon. Chaque point correspond à un profil différent. Nous avons porté en ordonnées la largeur en $\text{\AA}$ et en cm^{-1} ; ces deux échelles ne sont pas proportionnelles, mais l'erreur ainsi introduite est très inférieure aux erreurs de mesure.

3° Effet de la température.

Nous n'avons pas mesuré systématiquement cet effet qui doit être faible, d'après les prévisions de la théorie statistique et les mesures de HULL. Il nous aurait fallu pour cela utiliser des épaisseurs de cuves très différentes. Néanmoins, nous avons pu vérifier que cet effet est peu important en comparant quelques spectres pris à 500 kg/cm^2 et à des températures différentes (de 325 à 370°C). Tous ces points se placent bien sur les courbes précédemment tracées en fonction de la densité relative (fig. 43 et 47) ; une variation de température de 45°C ne change pas notablement l'allure de ces courbes.

4° Nouvelle bande d'absorption du sodium en présence d'argon.

Dans le cas de l'argon, lorsque la température et la pression sont suffisamment élevées, il apparaît une bande du côté des courtes longueurs d'ondes. Cette bande est à peine visible à 370°C sous 400 atmosphères. Son intensité reste faible dans les conditions de l'expérience ; et comme elle est très large, il est difficile de mesurer exactement la position de son maximum. A 1.000 atmosphères et 400°C , ce maximum est situé vers $5.565 \pm 10 \text{ \AA}$, c'est-à-dire à environ $330 \text{ \AA}$ du maximum de la bande résultant de la fusion des deux raies D. Bien que cette distance semble considérable, il n'est peut-être pas impossible d'en donner une interprétation analogue à celle relative à la bande accompagnant la raie $2.537 \text{ \AA}$ du mercure. CH'EN ⁽¹⁴⁾ a observé des bandes comparables à celle-ci du côté des courtes longueurs d'onde de certaines raies des métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs) en présence de gaz étrangers (H^2 , He, N^2 , Ne, A). Par exemple, dans le cas du sodium en présence d'azote, il trouve une bande à $2.818 \text{ \AA}$ soit à $34,8 \text{ \AA}$ du maximum de la raie de Na correspondante. Dans l'échelle des nombres d'ondes, l'écart trouvé par nous ($330 \text{ \AA}$ aux environs de $5.560 \text{ \AA}$) n'est guère supérieur au double de celui-ci ; il est donc du même ordre de grandeur. CH'EN se base sur le fait que les bandes dont nous parlons ne se manifestent que près de certaines raies pour réfuter les théories d'OLDENBERG, KUHN et PRESTON, dont nous avons parlé. Il est cependant possible que ces bandes existent tou-

jours, mais sont trop peu intenses pour être observables à basse pression. En effet, si l'on compare l'accroissement d'intensité considérable de la bande qui accompagne la raie $2.537 \text{ \AA}$ du mercure avec le fait que la bande observée près des raies D du sodium est très peu intense à 1.000 atmosphères, on conçoit qu'il puisse être pratiquement impossible de l'observer à basse pression.

V. — DÉPLACEMENT ET DÉFORMATION DE LA RAIE $1.469 \text{ \AA}$ DU XÉNON SOUS PRESSION D'ARGON.

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé l'appareillage qui nous a déjà servi pour l'essai des gaz comprimés comme solvants dans la région de SCHUMANN. L'emploi des fenêtres de fluorine nous permettait d'atteindre $1.435 \text{ \AA}$. La source utilisée étant une lampe à hydrogène, son spectre dans la région utilisée est formé de raies, ce qui rend l'étude plus difficile. Nous avons opéré avec une bombe de $2,9 \text{ mm}$ d'épaisseur intérieure. Malgré cette faible épaisseur, pour que le maximum de la raie d'absorption du xénon ne soit pas totalement absorbé, il fallait utiliser des pressions partielles très faibles de ce gaz ($0,1$ à $0,2 \text{ mm}$ de mercure). Un système de robinets haute pression du type précédemment décrit (fig. 2) permettait d'isoler la bombe du système compresseur d'argon et de la mettre en communication avec une installation à vide comportant des manomètres à mercure et le ballon de xénon. Des expériences préliminaires utilisant la loi de MARIOTTE nous avaient permis de connaître avec une bonne précision le rapport du volume des canalisations à celui de la bombe. La connaissance de ce rapport nous était en effet nécessaire pour tenir compte de la quantité de xénon restant dans les tuyaux et entraînée dans la bombe lors de l'arrivée de l'argon comprimé. Pour introduire dans la bombe des quantités de xénon de l'ordre de $0,1 \text{ mm}$ de mercure, nous avons procédé par dilutions successives dans l'argon ; par exemple, en introduisant $0,5$ atmosphère de xénon et 50 atmosphères d'argon et en ramenant la pression à 1 atmosphère par échappement du mélange, nous devions avoir à peu près $\frac{0,5}{50}$ soit $0,01$ atmosphère de xénon dans la bombe. (En réalité, le calcul est un peu plus compliqué car il faut tenir compte du volume des tuyaux.)

La figure 48 représente le déplacement du maximum de la raie $1.469 \text{ \AA}$ du xénon en fonction de la densité relative de l'argon comprimé de 1 à 800 kg/cm^2 . La température était d'environ 20°C . Le déplacement est relativement faible jusqu'à 200 amagats (environ $3 \text{ \AA}$) ; la courbe a été tracée en pointillé car la dispersion du spectrographe est seulement de

18 Å/mm et la forme de cette partie de la courbe est mal déterminée. La croissance est plus rapide ensuite. D'autre part, le déplacement a lieu vers les

dans une cuve très mince pour que le maximum de la raie ne soit pas absorbé pour des pressions de xénon de quelques centimètres de mercure. Nous avons malgré tout essayé de mettre ce phénomène en évidence avec les appareils dont nous disposions. La figure 49 représente, en fonction de la pression

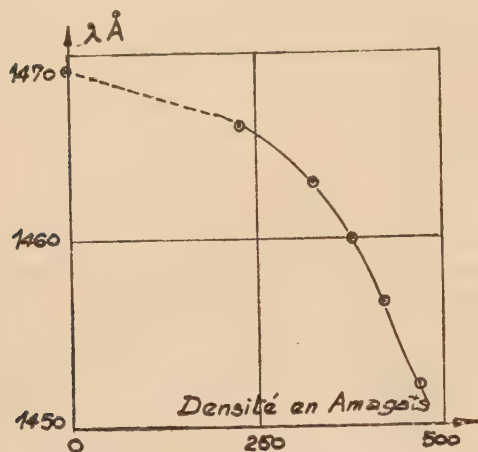


Fig. 48. — Déplacement de la raie de résonance du xénon, sous pression d'argon.

courtes longueurs d'ondes, contrairement à tous nos résultats précédents. Des déplacements de ce genre ont été déjà observés par exemple par NY et CH'EN⁽⁸⁹⁾, mais ils semblent moins fréquents que les déplacements vers les grandes longueurs d'ondes.

Pour mesurer l'élargissement de cette raie, il aurait fallu mesurer avec précision la densité optique relative au maximum de la raie, ce que nous n'avons pas pu faire. Cependant l'asymétrie est vers les courtes longueurs d'ondes. Des travaux sur l'élargissement de la raie 1.469 Å du xénon ont déjà été effectués jusqu'à 50 atmosphères par Mac LENNANN et TURNBULL⁽⁶⁹⁾, mais avec du xénon pur comprimé (*). Il s'agit par conséquent d'« élargissement par résonance » et nous pouvons difficilement comparer leurs résultats aux nôtres. Notons toutefois que le phénomène observé par eux est contraire à celui que nous observons : une forte asymétrie vers le rouge avec probablement un déplacement dans ce sens.

En opérant avec des pressions de xénon assez importantes, on devrait donc avoir un déplacement du maximum de la raie vers les grandes longueurs d'ondes quand on met le xénon dans la bombe et un retour vers les courtes longueurs d'onde quand on ajoute de l'argon comprimé. Mais, pour observer ce phénomène très distinctement, il faudrait opérer

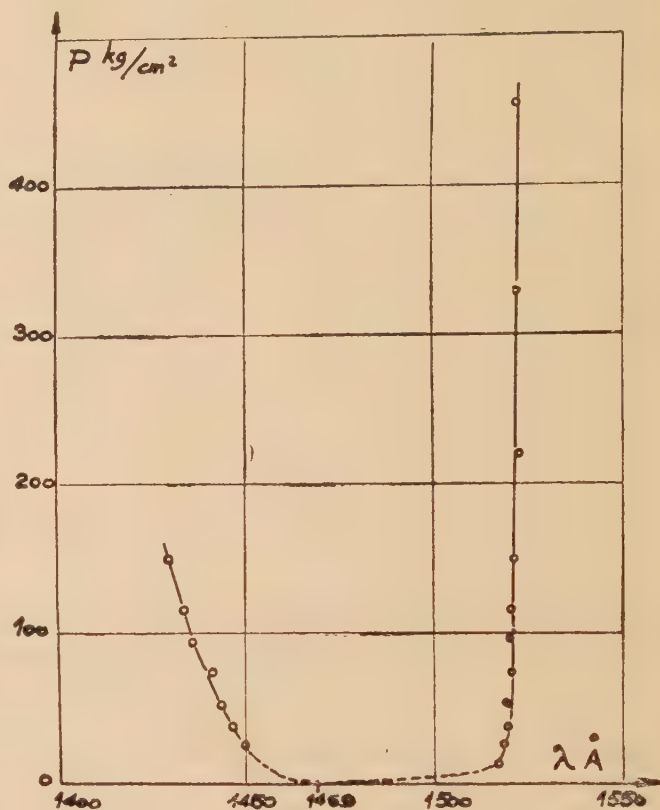


Fig. 49.

d'argon portée en ordonnées, les longueurs d'onde correspondant à une densité optique de 0,2, la pression partielle de xénon étant de 1.240 mm de mercure. On voit que le bord de la bande situé du côté des courtes longueurs d'onde se déplace vers les grandes fréquences, alors que l'autre reste pratiquement immobile. Il est donc logique de penser que le maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde et également qu'il y a une asymétrie dans cette direction. Cependant, la position de la longueur d'onde 1.469 Å par rapport aux deux courbes représentant le déplacement des bords de la bande semble bien montrer que la raie a dû d'abord se déplacer vers le rouge avant la compression par l'argon.

(*) Dans ces travaux, le maximum de la raie est en général totalement absorbé et il est impossible de mesurer sa demi-largeur et le déplacement de son maximum.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

I. — ESSAI D'INTERPRÉTATION QUALITATIVE DES BANDES QUI ACCOMPAGNENT CERTAINES RAIES SPECTRALES EN PRÉSENCE D'UN GAZ ÉTRANGER.

Nous avons rappelé que des bandes comparables à celles-ci avaient été observées en absorption et en émission du côté des courtes longueurs d'onde avec la raie 2.537 Å du mercure en présence d'argon et d'autres gaz rares ⁽⁹⁶⁾, d'azote, d'oxygène, de gaz carbonique ⁽⁹⁸⁾. Avec les métaux alcalins, des bandes comparables à celles-ci ont été observées en absorption du côté des courtes longueurs d'onde de certaines raies ⁽¹⁴⁾. KREFFT et ROMPE ⁽⁵⁰⁾ et PRESTON ⁽⁹⁷⁾ en ont également observé en émission avec le thallium, le cadmium, l'indium, le zinc en présence de gaz rares ; dans certains cas, ils n'observent aucune bande et dans d'autres, il en apparaît du côté des grandes longueurs d'onde ; tel est le cas par exemple pour la raie 2.967 Å du mercure en présence d'argon ou d'hélium ⁽⁹⁷⁾.

CH'EN ⁽¹⁴⁾, considérant les métaux alcalins et se basant sur le fait que les bandes satellites apparaissent du côté des courtes longueurs d'onde de certaines raies seulement a émis l'hypothèse qu'elles pouvaient être dues à l'augmentation d'énergie de l'électron optique au moment du choc contre un atome de gaz étranger, quand cet électron atteint le niveau d'énergie dont le rayon orbital est voisin de la distance de choc optique. Cette idée se heurte à de grosses difficultés comme l'a montré TA YOU WU ⁽¹⁰³⁾. L'une des principales est la suivante : si ce mécanisme peut à la rigueur se comprendre en émission où l'électron dans son état excité peut recevoir un choc avant de revenir à son état normal, et par suite, émettre une fréquence ν_1 plus grande que la fréquence normale ν_0 , il semble incompréhensible en absorption où l'électron partant du niveau fondamental absorbe la fréquence ν' même s'il reçoit de l'énergie cinétique, la différence $(h\nu_1 - h\nu_0)$, imputable au choc, n'étant pas prise à la lumière incidente.

Une explication analogue à celle de PRESTON ⁽⁹⁷⁾, utilisant les courbes d'énergie potentielle, semble plus apte à expliquer la présence de ces bandes satellites et susceptible d'une généralisation, permettant d'interpréter en même temps le déplacement, l'élargissement et l'asymétrie de la raie normale et l'apparition possible d'une bande satellite d'un côté ou de l'autre de cette raie, en absorption comme en émission. Supposons par exemple que les courbes d'énergie potentielle présentent la forme repré-

sentée figure 50 ; pour r grand, les courbes sont à peu près parallèles.

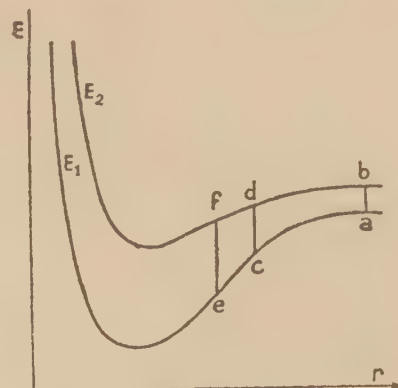


Fig. 50.

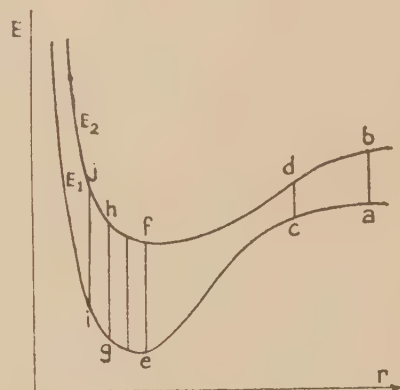


Fig. 51.

(Le puits de potentiel représenté sur ces courbes doit être très peu profond, étant donné la faiblesse des forces d'attraction ; nous exagérons sa profondeur pour faciliter l'explication.)

Lorsque la pression est très faible, presque toutes les transitions correspondent à r grand, et par suite à la fréquence unique $\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$. Lorsque

la pression croît, la probabilité des transitions telles que cd , ef , correspondant à des fréquences plus grandes, augmente ; par contre, celle des transitions correspondant à ν_0 devient négligeable. La raie s'élargit, devient asymétrique vers les courtes longueurs d'onde (au début tout au moins), et se déplace dans cette direction. C'est ce que nous avons observé avec la raie 1.469 Å du xénon perturbée par l'argon.

Si les courbes d'énergie potentielle présentent la forme indiquée figure 51, et possèdent une zone dans

laquelle les transitions sont d'égale longueur (j f e i), toutes les transitions qui se produisent dans ce domaine correspondront à la même fréquence $\nu'_1 > \nu'_0$ et d'intensité plus grande que les fréquences intermédiaires entre ν'_0 et ν'_1 , d'où la présence d'un maximum d'intensité du côté des courtes longueurs d'onde (c'est là l'explication de PRESTON). Lorsque la pression croît, la probabilité de transition dans la zone (i j f e) croît et l'intensité de la bande croît parallèlement. D'autre part, on voit que, d'après la figure 51, la raie normale se déplace cette fois vers les grandes longueurs d'onde, avec asymétrie dans ce sens. C'est ce qui est observé avec la raie 2.537 Å du mercure en présence d'argon comprimé. On conçoit immédiatement qu'avec des courbes de forme convenablement choisie, on pourrait expliquer aussi bien la présence d'une bande du côté des grandes longueurs d'onde. Cette explication se heurte cependant à des difficultés. La bande satellite relative aux transitions dans la zone (i j e f) (fig. 51) correspondant à un Δr important, ne devrait pas se déplacer lorsque la pression croît ; or, dans nos expériences sur la raie 2.537 Å du mercure en présence d'argon, nous avons observé que la bande se déplace, moins vite cependant que la raie principale. L'énorme élargissement de la bande satellite illustré figure 39 semble également difficile à expliquer. D'autre part, toujours d'après le schéma adopté figure 51, lorsque r décroît, la longueur des transitions cd passe par une valeur minimum ; on devrait donc observer un retour de la raie vers le violet ; jusqu'à 1.000 atmosphères, on n'observe rien de tel, mais peut-être cette pression est-elle insuffisante pour cela. Nous ne pouvons pas, dans le cadre de ce travail, aborder une interprétation quantitative plus complète.

II. — COMPARAISON DE NOS RÉSULTATS AUX PRÉVISIONS DE LA THÉORIE STATISTIQUE (POUR LES RAIES D DU SODIUM).

Nous avons noté que, d'après cette théorie, la demi-largeur d'une raie spectrale élargie par perturbation d'un gaz étranger est :

$$\gamma = 0,82 \frac{\pi^3}{c} |b| n^2 \text{ cm}^{-1}$$

et le déplacement de son maximum :

$$|\nu - \nu_0| = \frac{1}{c} \left(\frac{2}{3\pi} \right)^3 |b| n^2 \text{ cm}^{-1}$$

n = nombre de particules perturbatrices par cm^3 ;
 b = constante des forces de VAN DER WAALS (définie précédemment).

Si on appelle ρ_0^{76} la masse spécifique d'un gaz dans les conditions normales, d sa densité relative (en amagats), M sa masse moléculaire et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro, on a :

$$n = \frac{\rho_0^{76} d}{M} \mathcal{N}$$

Dans le cas de l'argon, on trouve :

$$n = 2,67 \cdot 10^{19} \text{ d}$$

La valeur de b admise par KLEMAN et LINDHOLM ⁽⁴⁹⁾ dans le cas du sodium perturbé par l'argon, est :

$$|b| = 5,7 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$$

Elle lui permet de retrouver avec une assez bonne approximation le contour expérimental des raies élargies et déplacées jusqu'à une densité relative de 3,76. Une autre valeur de b a été calculée théoriquement par BURKHARD ⁽¹⁰⁾ à l'aide des fonctions de HARTREE ; il trouve :

$$|b| = 3,4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$$

Si nous adoptons la valeur expérimentale de KLEMAN et LINDHOLM, nous trouvons :

$$\gamma = 0,0335 \text{ d}^2$$

$$\text{et } |\nu - \nu_0| = 0,36 \gamma = 0,012 \text{ d}^2 \text{ cm}^{-1}$$

Cela correspond à un déplacement et à un élargissement beaucoup plus importants que ceux de nos mesures. Les figures 52 et 53 représentent la compa-

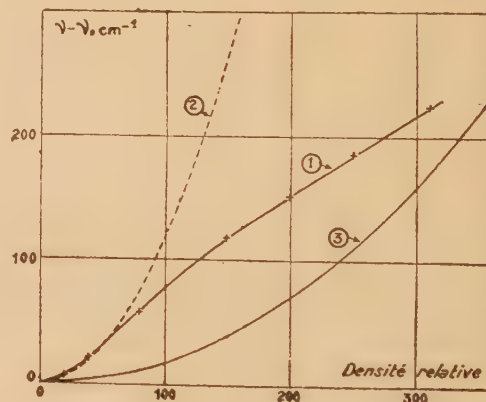


Fig. 52. — Déplacement des raies D du sodium dans l'argon comprimé. (1) Courbe expérimentale. (2) Courbe théorique (MARGENAU).

raison entre ces courbes (courbes 2) et les courbes expérimentales (courbes 1). (Pour ces dernières, la courbe expérimentale de l'élargissement (fig. 53) correspond aux deux raies D fusionnées ; celles-ci sont initialement distantes de 6 Å environ ; si nous supposons que les deux maxima restent à cette

distance même après fusion et que les deux raies s'élargissent de la même manière (*), la largeur apparente est égale à la largeur de chaque raie individuelle augmentée de 6 Å. La courbe 1 de la

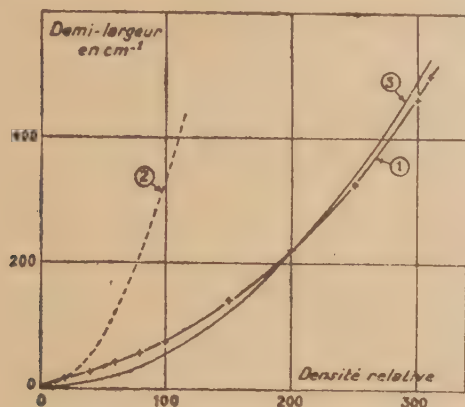


Fig. 53. — Élargissement de la bande formée par fusion des raies D du sodium, sous pression d'argon (1 : courbe expérimentale).

figure 53 est rapportée à une seule raie). Pour les déplacements, la concordance est assez bonne jusqu'à une densité relative de 60 ; elle est plus mauvaise pour l'élargissement. Notre courbe d'élargissement serait mieux représentée aux fortes pressions par $\gamma = 0,0051 \text{ d}^3$ (courbe 3 fig. 53,) ; cela correspondrait à $|b| = 0,87 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ valeur 6,5 fois plus faible que celle admise par LINDHOLM ; mais les écarts avec la courbe expérimentale aux environs de la densité relative de 80 montrent qu'en réalité, il n'est pas possible de représenter l'élargissement par une loi parabolique. La valeur de b calculée par BURKHARDT améliorerait peu la coïncidence des courbes d'élargissement et rendrait moins bonne celle des courbes de déplacement à basse pression ; il est probable que la valeur de b admise par KLEMAN et LINDHOLM est correcte, mais que les divergences proviennent du fait que la loi en b/r^6 est insuffisante pour expliquer les interactions à faible distance. D'abord, le potentiel ε des « forces de dispersion » n'est en b/r^6 qu'en première approximation (**); en réalité,

$$\varepsilon = \frac{b}{r^6} + \frac{c}{r^8} + \frac{d}{r^{10}} + \dots$$

(b, c, d généralement négatifs).

(*) MARGENAU et WATSON (73) ont constaté que le déplacement, l'élargissement et l'asymétrie étaient les mêmes pour les deux raies jusqu'à 17 atmosphères (limites de leurs mesures).

(**) MARGENAU (73) a déjà discuté ce point, à propos des limites de validité de sa formule.

Si l'on se rapporte à un tableau donnant les valeurs des coefficients b, c, d (par exemple 16, p. 125), on

constate que le terme en $\frac{c}{r^8}$ devient égal au $1/10$

du terme en $\frac{b}{r^6}$ pour une distance voisine de 4, 7 Å

dans le cas de l'interaction de deux atomes d'argon et pour une distance voisine de 15 Å dans le cas de deux atomes de sodium. Nous ne connaissons pas les valeurs des constantes b et c relatives à l'interaction d'un atome de sodium et d'un atome d'argon, mais on peut supposer que dans ce cas, la valeur trouvée serait intermédiaire entre les deux valeurs ci-dessus. Dans ces conditions, si l'on note que la distance moyenne de deux atomes d'argon est d'environ 5 Å pour une densité relative de 300 amagats, on voit que le terme en c/r^8 n'est plus négligeable. Cependant la considération de ce terme ne saurait expliquer un déplacement et un élargissement plus faibles que ceux de la théorie de MARGENAU puisque ce terme doit être du même signe que celui en b/r^6 . Cette explication doit pouvoir être recherchée dans l'existence des forces de répulsion qui deviennent importantes à des distances de quelques Å (*) et jouent certainement un rôle qui pourrait peut-être expliquer la différence entre nos résultats et la théorie de MARGENAU. Il est difficile de chiffrer ces hypothèses faute de données sur les forces répulsives dans le cas d'interactions entre atomes de sodium et d'argon ; ces calculs ne peuvent d'ailleurs pas être entrepris dans le cadre de ce travail (**).

Une hypothèse tout à fait différente nous est suggérée par la théorie de FERMI (24) dont nous avons déjà parlé. Nous pouvons remarquer que si l'électron optique de l'atome de Na s'écarte suffisamment du reste de l'atome, il n'est pas impossible que, avec un gaz perturbateur fortement comprimé, l'orbite de cet électron soit occupée par des atomes d'argon et que les hypothèses de FERMI valables pour les états fortement excités de l'atome soient déjà à considérer pour les niveaux inférieurs correspondant aux raies de résonance. Si, l'on se

(*) Si l'on admet, par exemple comme potentiel d'énergie intermoléculaire pour l'argon pur, $\varepsilon(r) = -\frac{1,03 \cdot 10^{-10}}{r^6} + \frac{1620 \cdot 10^{-10}}{r^{12}}$

(r en Å) (d'après un tableau de FOWLER et GUGGENHEIM, (30, p. 285), on voit que, dans ce cas, le terme correspondant aux forces répulsives est le dixième du terme correspondant aux forces attractives pour $r \neq 5$ Å. Une valeur analogue pourrait être supposée dans le cas des interactions Na — A.

(**) Notons cependant qu'ils pourraient être facilités par un récent travail de MARGENAU (*Phys. Rev.*, 1951, 82, p. 156) dans lequel l'auteur développe la théorie statistique pour une loi d'interaction dont l'énergie est inversement proportionnelle à une puissance quelconque de la distance entre les molécules, comprenant le cas dans lequel les forces changent de signe.

réfère pour avoir quelques ordres de grandeur, aux calculs qui ont été faits sur les orbites électroniques des états excités en admettant le modèle képlérien de l'atome, par exemple dans le cas du potassium⁽²⁸⁾, on constate que les grands axes des orbites électroniques correspondant aux raies de résonance (pour l'atome isolé) sont de l'ordre de 4 Å, alors que le diamètre de choc des atomes d'argon est voisin de 3 Å^(30, p. 285), dans un milieu de densité importante, ces orbites peuvent être dilatées du fait de l'existence de la constante diélectrique du milieu⁽²⁸⁾ mais cette constante reste faible pour les gaz comprimés et ce phénomène ne semble pas essentiel. Si nous rappelons d'autre part que la distance moyenne de nos atomes est de l'ordre de 4 Å pour 300 amagats, on voit que les considérations de FERMI ne paraissent pas pouvoir jouer un rôle important dans le déplacement de nos raies de résonance.

III. — DÉPLACEMENT DE LA RAIE 1469 Å DU XÉNON SOUS PRESSION D'ARGON.

Ce déplacement est particulièrement intéressant du point de vue théorique car il met en évidence des interactions entre atomes de gaz rares ; d'autre part, on sait que les déplacements vers les courtes longueurs d'onde sont beaucoup plus rares que vers les grandes.

Le déplacement vers les grandes fréquences observé dans ce cas semble difficilement explicable à basse pression. MARGENAU⁽⁷¹⁾, s'appuyant sur les calculs de LONDON, montre qu'il est généralement possible de prévoir le sens de déplacement d'une raie spectrale. Nous avons vu (3^e partie, chapitre I^{er}, III), que pour expliquer le déplacement des raies spectrales on admet une perturbation ΔE par les particules étrangères, des différents niveaux d'énergie de la particule optiquement active ; au lieu d'absorber

la fréquence $\nu'_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$ comme si elle était

isolée, la particule absorbera la fréquence

$$\nu' = \frac{(E_2 + \Delta E_2) - (E_1 + \Delta E_1)}{h}$$

d'où un déplacement $\nu' - \nu'_0 = \frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{h}$ (1).

La perturbation du niveau k par une particule étrangère dans l'état l peut être représentée par la formule de LONDON (MARGENAU⁽⁷¹⁾) :

$$\Delta E_{kl} = - \frac{1}{r^6} \frac{3}{2 m^2} \left(\frac{h e}{2 \pi} \right)^4 \sum_{\substack{(k' l') \\ (l' k')}} \frac{f_{kk'} g_{ll'}}{(E_{k'} - E_k) (F_{l'} - F_l) (E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)} + S \quad (2)$$

r = distance entre les deux particules ;

f = force de l'oscillateur correspondant à la transition $k \rightarrow k'$ pour l'atome 1.

g = force de l'oscillateur correspondant à la transition $l \rightarrow l'$ pour l'atome 2.

E et F sont les énergies des différents niveaux des atomes 1 et 2 respectivement.

S est une expression renfermant des termes en $1/r^8$, $1/r^{10}$... négligeables aux basses pressions.

On peut montrer que :

$$\frac{f_{kk'}}{E_{k'} - E_k} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{g_{ll'}}{F_{l'} - F_l} > 0$$

Le signe de chaque terme de Σ dans (2) est donc celui de $(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)$. Si nous considérons l'atome 2 perturbateur dans son état normal ($F_{l'} - F_l$) est toujours positif. De même, pour le niveau de base de l'atome 1 perturbé ($E_{k'} - E_k$) est toujours positif et, par suite, ΔE_l de l'équation (1), toujours négatif. Si l'atome 1 est excité, k se rapporte à ce niveau ; il y aura au moins une transition pour laquelle $E_{k'} - E_k < 0$; pour une raie de résonance, il n'y en aura qu'une. ΔE_{kl} peut donc être positif si, pour au moins un des termes de Σ relatif à cette transition,

$$|E_{k'} - E_k| > |F_{l'} - F_l|$$

et par suite ΔE_2 de l'équation (1) peut être positif. Dans ces conditions, on pourrait avoir $\nu' - \nu'_0 > 0$, c'est-à-dire un déplacement de la raie vers les grandes fréquences (ces perturbations étant additives pour plusieurs perturbateurs) ; mais on conçoit immédiatement que ce n'est pas le cas général. MARGENAU prévoit qu'il devrait en être ainsi par exemple pour un atome de sodium perturbé par des atomes de potassium non excités : les raies D devraient se déplacer vers le bleu ; (l'expérience n'a pas été faite). On voit que dans notre cas il ne peut pas en être ainsi car la raie de résonance du xénon (1469 Å) correspond à une fréquence inférieure à celle de l'argon (1066 Å). On aura donc toujours :

$$(F_{l'} - F_l) - (E_{k'} - E_k) > 0$$

et par suite ΔE_1 et $\Delta E_2 < 0$ dans l'équation (1).

Cependant il n'est pas impossible en principe que $\Delta E_2 - \Delta E_1 > 0$ si $|\Delta E_1| > |\Delta E_2|$ bien que ce soit peu probable car dans le cas du xénon, la transition correspondant à la raie de résonance correspond à une énergie relativement élevée (# 8,5 volts) par rapport à l'énergie d'ionisation (# 12 volts) de sorte que tous les termes de Σ (éq. 2) pour le niveau excité ont des dénominateurs

faibles par rapport à ceux de Σ pour le niveau de base. Le calcul exact exigerait la connaissance des valeurs des $f_{kk'}$ pour les principales transitions spectrales du xénon à partir des niveaux correspondants à la raie 1469 Å. Un calcul fait avec des approximations analogues à celles indiquées par MARGENAU ⁽⁷¹⁾ ne nous a pas permis d'expliquer le déplacement observé vers les grandes fréquences, mais il n'est pas décisif (*). Etant donné l'incertitude des points obtenus pour la courbe de déplacement (fig. 48) pour les densités inférieures à 200 amagats, on pourrait penser que peut-être, la raie se déplace d'abord vers les faibles fréquences (dans le cas des interactions A — Xe seulement) puis revient vers les grandes fréquences. Mais, entre 0 et 200 amagats, nous avons mesuré plusieurs positions de la raie qui n'ont pas été portées sur la figure 48 à cause de leur imprécision ; elles correspondent toutes à un déplacement vers les grandes fréquences ; si ce phénomène se produisait, ce ne pourrait être que pour une pression inférieure à 20 atmosphères ; au delà, le déplacement est certainement vers les grandes fréquences. Si nous admettons les théories précédemment envisagées, il faut admettre pour interpréter un déplacement vers les courtes longueurs d'onde que la constante b des forces de VAN DER WAALS intervenant dans ces théories (3^e partie, chapitre 1^{er}, n° III) est positive (**).

Sur la figure 54 nous comparons la courbe expérimentale (1) à la parabole (2) $(\nu - \nu_0) = 26.10^{-4} d^2$

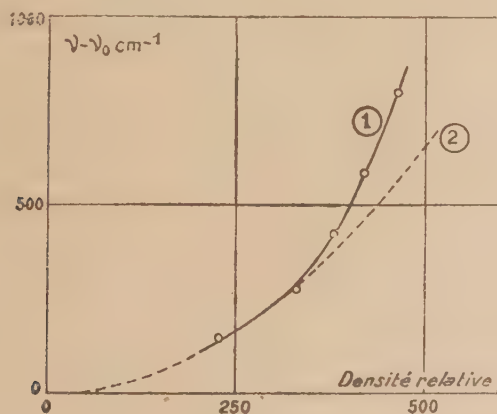


Fig. 54.

(*) Rappelons que pour les raies de résonance du rubidium perturbées par l'hydrogène, CH'EN ⁽¹⁸⁾ a observé que la composante 7948 Å du doublet se déplace vers le violet alors que la composante 7800 Å se déplace vers l'infra-rouge ; cet exemple montre la complexité des interactions réelles.

(**) Il faudrait donc modifier l'écriture de la formule de MARGENAU donnant la répartition d'intensité dans une raie spectrale perturbée (3^e partie, chap. 1, n° III) où figure $\sqrt{-b}$ car b est alors positif.

(d en amagats) qui passe par les deux premiers points de la courbe expérimentale. On voit que cette courbe expérimentale correspond à un déplacement plus rapide que s'il était quadratique en fonction de la densité relative (tout au moins au delà de la densité relative 350). Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour le déplacement vers le rouge des raies D du sodium (fig. 43) on voit que le déplacement vers les faibles fréquences est fortement ralenti à haute pression alors que le déplacement vers les grandes fréquences semble accéléré ; il faut probablement voir là un effet des forces répulsives qui, comme nous l'avons déjà noté, devraient avoir un effet de signe contraire à celui des forces attractives ; ces forces sont en effet des forces de recouvrement d'orbites et il semble normal que l'état excité soit plus affecté que l'état fondamental, ce qui correspondrait à $\Delta E_2 > \Delta E_1$ dans une formule analogue à (1). D'autre part, le fait que l'élargissement soit beaucoup plus rapide que le déplacement dans le cas des interactions Na — A (fig. 43 et 47) semble encore un argument en faveur de l'intervention des forces répulsives.

Avant de terminer cet exposé, il nous semble utile de noter qu'aux très fortes pressions, l'effet d'encagement de la particule optiquement active (assimilable à un oscillateur) doit produire un déplacement vers les grandes fréquences. En effet, AULUCK et KOTHARI ⁽¹⁾ par exemple, ont montré que l'effet d'encagement d'un oscillateur, déplace ses niveaux d'énergie vers les grandes énergies d'une manière croissante lorsque les dimensions l de la cage diminuent et d'autant plus que le niveau q est plus élevé (à la limite par exemple pour l suffisamment petit,

on aurait : $W_q \approx \frac{\pi^2 h^2 q^2}{2 ml^2}$ pour le niveau q). Par

conséquent, la fréquence des transitions entre deux niveaux doit croître avec la densité du gaz perturbateur ; mais cet effet ne saurait être important qu'à des pressions élevées et ne peut donc expliquer le déplacement vers les fortes fréquences de la raie 1469 Å du xénon perturbée par l'argon à basse pression.

D'après ce qui précède (effet des forces répulsives, effet d'encagement, explication qualitative utilisant les courbes d'énergie potentielle (fig. 51), il semble donc qu'on puisse s'attendre à un retour possible vers les courtes longueurs d'onde des raies déplacées vers les grandes longueurs d'onde à basse pression ; alors que le déplacement des raies vers les grandes fréquences devrait aller en s'accéléralant. Des études à plus haute pression s'imposent pour vérifier ces possibilités, mais elles seront probablement rendues difficiles par suite de l'élargissement considérable des raies.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons été amenés à perfectionner la technique du maniement des gaz très purs, sous des pressions de l'ordre de 1.000 atmosphères, principalement en ce qui concerne les robinets et les montages de fenêtres nécessaires aux études optiques. Nous avons étudié la dissolution dans quelques gaz d'un corps peu soluble en utilisant une méthode spectrographique qui permet de déceler des quantités de matière dissoute extrêmement faibles et montré comment cette méthode était susceptible de rendre des services en analyse spectrale et pour la mesure de très faibles tensions de vapeur principalement dans le cas de corps peu stables. Nous avons suggéré l'utilisation d'une relation simple entre la masse de solide contenue dans 1 cm³ de gaz comprimé et la densité de ce gaz, relation qui s'applique assez bien aux résultats expérimentaux obtenus par divers chercheurs. Nous avons essayé de rattacher la dissolution dans les gaz aux deux phénomènes entre lesquels elle est probablement intermédiaire : la vaporisation et la dissolution dans les liquides ; les relations thermodynamiques régissant les systèmes binaires permettent de faire un rapprochement avec la loi de RAOULT. Dans une seconde tentative d'explication, nous avons suggéré la possibilité d'une additivité de deux phénomènes :

1° Un effet de pression sur la tension de vapeur du solide ;

2° Une interaction entre les molécules de vapeur de solide et de gaz comprimé, calculée par l'intermédiaire du potentiel de LENNARD-JONES. L'accord avec l'expérience a semblé satisfaisant. Ceci montre l'intérêt que peuvent présenter les études sur la dissolution dans les gaz pour la connaissance des forces intermoléculaires entre des molécules de nature différente.

La mesure du déplacement de quelques raies spectrales nous a permis de mettre en évidence l'insuffisance des théories existantes pour des pressions de quelques centaines d'atmosphères. Il est bien connu que l'étude de la déformation et du déplacement de ces raies permet d'obtenir d'importants renseignements sur les forces intermoléculaires ; l'intérêt de ces mesures est donc indiscutable surtout dans un domaine de pression où il ne semble pas encore avoir été fait de mesures expérimentales de ce genre. Remarquons que la méthode spectrographique de mesure de la dissolution des solides dans les gaz peut présenter l'avantage d'atteindre les forces intermoléculaires à la fois par le phénomène de dissolution et par le déplacement des raies ou bandes d'absorption. Même en passant sous silence certaines applications possibles de la dissolution dans les gaz comprimés comme la séparation de corps organiques peu stables (1), on voit que la dissolution dans les gaz et la perturbation des raies spectrales par la pression, phénomènes encore très peu étudiés, présentent à la fois un intérêt théorique et pratique.

(1) A ce sujet, un travail préliminaire a été commencé suivant les suggestions de M. le Professeur J. DUCLAUX.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AULUCK (F. C.) et KOTHARI (D. S.). — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1946, **41**, 175.
- (2) BARTLETT (E. P.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 65.
- (3) BARTLETT (E. P.), CUPPLES (H. L.) et TREMEARNE (T. H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1275.
- (4) BEATTIE (J. A.) et BRIDGEMAN (O. C.). — *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 1928, **63**, 229.
- (5) BOLSHAKOV (P. E.) et LEBEDEVA (E. S.). — *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 1940, **12**, 501.
- (6) BRAUN (F.). — *Ann. der Phys.*, 1888, **34**, 943.
- (7) BRAUNE (H.) et STRASSMANN (F.). — *Z. Phys. Chem. A.*, 1929, **143**, 225.
- (8) BRIDGMAN (P. W.). — *The physics of high pressure*, London, 1931.
- (9) BRIEGLEB (G.). — *Z. Phys. Chem.*, 1932, B **16**, 276.
- (10) BURKHARDT (G.). — *Z. f. Phys.*, 1940, **115**, 592.
- (11) CAILLETET (L.) et COLLARDEAU (E.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1889, **108**, 1280.
- (12) CENTNESWER (M.). — *Z. Phys. Chem.*, 1903, A **48**, 427.
- (13) CH'EN SHANG-YI. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1051.
- (14) CH'EN SHANG-YI. — *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 340.
- (15) CIECHOMSKI (L.). — *Thèse*, Fribourg (Suisse), 1910, p. 57.
- (16) DARMOIS (E.). — *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943.
- (17) DARMOIS (E.). — *Thermodynamique et Rayonnement*, Paris, 1947.
- (18) DARMOIS (E.). — *J. Phys.*, 1943, **4**, 235.
- (19) DIEPEN (G. A. M.) et SCHEFFER (F. E. C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4085.
- (20) DIEPEN (G. A. M.) et SCHEFFER (F. E. C.). — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1950, **69**, 604.
- (21) DODGE (B. F.) et NEWTON (R. H.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 718.
- (22) EUKEN (A.) et BRESLER (F.). — *Z. Phys. Chem.*, 1928, A **134**, 230.
- (23) EVANS (M. G.) et POLANYI (M.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1935, **31**, 877.
- (24) FERMI (E.). — *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 157.
- (25) FIELD (T. E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2335.
- (26) FINKELNBURG (W.). — *Kontinuierliche Spektren*, Berlin, 1938.
- (27) FOLEY (H. M.). — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
- (28) FOOTE (P. D.). — *J. Franklin Inst.*, 1924, **198**, 344 et 517.
- (29) FRANKLIN (E. C.) et KRAUS (C. A.). — *Am. Chem. J.*, 1900, **24**, 89.
- (30) FOWLER (R.) et GUGGENHEIM (E. A.). — *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1949.
- (31) FUCHTBAUER (C.), JOOS (G.) et DINKELACKER (O.). — *Ann. der Phys.*, 1923, **71**, 204.
- (32) FUCHTBAUER (C.) et HOFFMANN (W.). — *Phys. Z.*, 1913, **14**, 1168.
- (33) FURSOW (W.) et WLOSSOW (A.). — *Phys. Z. Sowjet.*, 1936, **10**, 378.
- (34) GAMBURG (D.). — *J. Chim. Phys.*, U. R. S. S., 1950, **24**, 272.
- (35) GILLESPIE (L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 305.
- (36) GUGGENHEIM (E. A.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1936, **33**, 153.
- (37) HANNAY (J. B.) et HOGGHART (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1879, **29**, 324.
- (38) HANNAY (J. B.) et HOGGHART (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1880, **30**, 178.
- (39) HANNAY (J. B.) et HOGGHART (J.). — *Chem. News.*, 1880, **41**, 103.
- (40) HILDEBRAND (J. H.) et SCOTT (R. L.). — *Solubility of non-electrolytes*, New-York, 1950.
- (41) HIRSCHFELDER (J. O.) et ROSEVEARE (W. E.). — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 17.
- (42) HOLSTEIN (T.). — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 744.
- (43) HULL (G. F. Jr.). — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1148.
- (44) HULL (G. F. Jr.). — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 572.
- (45) HUMPHREYS (W. J.) et MOHLER (J. F.). — *Astrophys. J.*, 1896, **3**, 114.
- (46) IPATEV (V. V.), TEODOROVITCH (V. P.), BRESTKINE (A. P.) et ARTEMOVITCH (V. S.). — *J. fiz. Khimii*, 1948, **22**, 833.
- (47) JABLONSKI (A.). — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 78.
- (48) KALLMANN (H.) et LONDON (F.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1929, B **2**, 207.
- (49) KLEMAN (B.) et LINDHOLM (E.). — *Arkiv. f. mat. astr. och fys.*, 1946, **32 B**, (n° 10), 1.
- (50) KREFFT (H.) et ROMPF (R.). — *Z. f. Phys.*, 1932, **73**, 681.
- (51) KRICHEVSKY (I.) et GAMBURG (D.). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 1942, **16**, 362.
- (52) KRICHEVSKY (I.) et HASANOWA (N.). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 1939, **10**, 199.
- (53) KRICHEVSKY (I.) et ILLINSKAIA (A.). — *Rev. Chim. phys.*, U. R. S. S., 1945, **19**, 621.
- (54) KRICHEVSKY (I.) et KASARNOVSKY (J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2168.
- (55) KRICHEVSKY (I.) et KOROLEVA (M.). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 1941, **15**, 327.
- (56) KUHN (H.). — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 987.
- (57) KUHN (H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **158**, 212.
- (58) KUHN (H.) et LONDON (F.). — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 988.
- (59) KUHN (H.) et OLDENBERG (O.). — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 72.
- (60) LADENBURG (R.) et VAN VOORHIS (C. C.). — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 315.
- (61) LARSON (A. T.) et BLACK (C. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1015.
- (62) LENZ (W.). — *Z. f. Phys.*, 1924, **25**, 299.
- (63) LEWIS (C. H.) et LUCKE (C.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 725.
- (64) LEWIS (C. H.) et RANDALL (M.). — *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, New-York, 1923, 228.
- (65) LINDHOLM (E.). — *Arkiv. för mat. astr. fys.*, 1945, **32 A** (n° 17), 1.
- (66) LORENTZ (H. A.). — *Proc. Amst. Acad.*, 1906, **8**, 591.
- (67) LURIE (E.) et GILLESPIE (L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1146.
- (68) MAC HAFFIE (I. R.). — *Phil. Mag.*, 1926, **1**, 561.
- (69) MAC LENANN (J. C.) et TURNBULL (R.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **129**, 266 et 1933, **139**, 683.
- (70) MADDAMS (W. F.) et SCHURMANN (R.). — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 108.
- (71) MARGENAU (H.). — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387.
- (72) MARGENAU (H.). — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 755.
- (73) MARGENAU (H.) et WATSON (W.). — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 92.
- (74) MARGENAU (H.) et WATSON (W.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 22.
- (75) MAYENCE (J.), ROMAND (J.) et VODAR (B.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1799.
- (76) MICHELS (A.) et GELDERMANS (M.). — *Physica*, 1942, **9**, 967.
- (77) MICHELS (A.), GERVER (J.) et BIJL (A.). — *Physica*, 1936, **3**, 797.
- (78) MICHELS (A.) et GOUDEKET (M.). — *Physica*, 1941, **8**, 347.
- (79) MICHELS (A.) et HAMERS (J.). — *Physica*, 1937, **4**, 998.
- (80) MICHELS (A.). — LEBESQUE (L.) et DE GROOT (S. R.). — *Physica*, 1947, **13**, 337.
- (81) MICHELS (A.), WIJKER (Hub.) et WIJKER (Hk.). — *Physica*, 1949, **15**, 627.
- (82) MICHELS-VERAART (C. A. M.). — *Thèse*, Amsterdam, 1937.
- (83) MILLER (P.) et DODGE (B. F.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **22**, 434.

- (84) MORTIMER (F. S.) et MURPHY (R. V.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 1140.
- (85) MOTT (N. F.) et GURNEY (R. W.). — *Electronics processes in ionic crystals*, Oxford, 1946, 166.
- (86) MOTT (N. F.) et SNEDDON (I. N.). — *Wave Mechanics and its applications*, Oxford, 1948, 162.
- (87) NEWITT (D. M.). — *High pressure plant and fluids at high pressures*, Oxford, 1940.
- (88) NIELSEN (J. R.), THORNTON (V.) et DALE (E. B.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, 307.
- (89) NY TSI-ZE et CH'EN SHANG-YI. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1158.
- (90) OLDENBERG (O.). — *Z. f. Phys.*, 1928, **47**, 184 et 1929, **55**, 1.
- (91) PERKINS (A. J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **5**, 180.
- (92) PICTET (R.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **64**, 120.
- (93) PLATT (J. R.), RUSSOFT (I.) et KLEVENS (H. B.). — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 535.
- (94) POLLITZER (F.) et STREBEL (E.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1924, **110**, 768.
- (95) POULTER (T. C.) et BENZ (C.). — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 860 et 872.
- (96) POYNTING (J. H.). — *Phil. Mag.*, 1881, **12**, 32.
- (97) PRESTON (W. M.). — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 298.
- (98) RUMKORF (H. A.). — *Ann. der Phys.*, 1938, **33**, 21.
- (99) RIBAUD (G.). — *Thèse*, Paris, 1919, 67 et *Ann. de Phys.*, Paris, 1919, **12**, 107.
- (100) ROMAND (J.). — *Thèse*, Paris, 1949 et *Ann. de Phys.*, Paris, 1949, **4**, 529.
- (101) SADDINGTON (A.) et KRASE (N.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 353.
- (102) SANDER (W.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1912, **A 78**, 513.
- (103) TA YOU WU. — *Chin. J. Phys.*, 1945, **6**, 17.
- (104) TREHIN (R.). — *Ann. de Phys.*, Paris 1936, **5**, 445.
- (105) VAN LAAR (J. J.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1928, **A 137**, 421 et 1929, **A 145**, 207.
- (106) VAN VLECK (J.-H.) et WEISSKOPF (V. F.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 227.
- (107) VAN VLECK (J. H.) et MARGENAU (H.). — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1211.
- (108) VILLARD (P.). — *Jl de phys.*, 1894, **3**, 441. *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **120**, 182. *Ann. Chim. Phys.*, 1897, **10**, 409.
- (109) VODAR (B.). — *Thèse*, Paris, 1944.
- (110) WATSON (W.) et MARGENAU (H.). — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 748.
- (111) WEISSKOPF (V.). — *Z. f. Phys.*, 1932, **75**, 287.
- (112) WEISSKOPF (V.). — *Z. f. Phys.*, 1932, **77**, 398.
- (113) WIEBE (R.). — *Chem. Rev.*, U. S. A., 1941, **29**, 475.
- (114) WIEBE (R.) et GADDY (V. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 475.
- (115) WILLIAMS (G.), PERRIN (M. W.) et GIBSON (R. O.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **154**, 681.
- (116) WOUTERS (H. M.) *Thèse*, Amsterdam, 1941.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE POUR ÉTUDES D'ABSORPTION SPECTROGRAPHIQUE PAR LES GAZ COMPRIMÉS JUSQU'À 1.200 KG/CM²

Chapitre Premier : Appareils de compression

I. Appareillage de compression par détente d'un gaz liquéfié.	3
1) Réservoir	3
2) Robinets	3
3) Bombes	4
4) Tubes purificateurs à condensation	5
5) Tubes de connexions	5
6) Manomètres	5
7) Thermostats	5
8) Nettoyage des différentes parties avant montage	6
9) Recherche des fuites	6
10) Fonctionnement	6

II. Appareillage pour les études dans l'ultra-violet de Schumann

III. Appareil de compression avec pompe à huile et siphon à mercure	7
1) Accessoires	7
2) Fonctionnement	7
IV. Projet d'appareil pour l'étude des hydracides comprimés.	7
V. Projet d'appareillage pour comprimer les gaz de 1.000 à 5.000 kg/cm ²	8
1) Principe	8
2) Bombe	8
3) Siphon	8

Chapitre II : Montage optique et étude des spectres

1 Sources	9
2 Lentilles	9
3 Spectrographes	9
4 Plaques photographiques	9
5 Étude des spectres	9

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA DISSOLUTION DU PHÉNANTHRÈNE DANS LES GAZ COMPRIMÉS

Chapitre Premier : Travaux antérieurs

1 Premiers travaux	11
2 Mesures quantitatives	11
3 Méthodes de mesures	12
4 Explications théoriques	12

Chapitre II : Nos mesures de la dissolution dans les gaz comprimés

1 Quelques corps solubles (dans l'azote comprimé à 17° C jusqu'à 1.000 atmosphères)	12
2 Phénanthrène et gaz solvants	13
3 Méthode de mesures	13
4 Solutions saturées	13
5 Solutions non saturées	14
a) Ordre de grandeur de la concentration de nos solu- tions gazeuses	14

b) Introduction dans la bombe de petites quantités de phénanthrène de l'ordre de 10 ⁻⁶ g.	14
c) Mode opératoire	15
d) Effet de la température	15
6 Nouvelle évaluation de la concentration de nos solutions saturées	15
7 Courbes de dissolution	16
8 Variation de log ₁₀ m avec T	17
9 Précision de ces mesures	17
a) Mesure de l'épaisseur des solutions étudiées	17
b) Autres causes d'erreur	17
10 Essai de dissolution du phénanthrène dans l'azote et l'argon liquéfiés	18
11 Emploi des gaz comprimés comme solvants dans la région de Schumann	18
a) Fenêtres	18
b) Gaz solvants	18
c) Spectres du phénanthrène en solution dans l'argon comprimé	18

Chapitre III : Discussion des résultats obtenus

I. Relations déjà utilisées par différents auteurs.....	20
1° Formules déjà utilisées à haute pression.....	20
2° Equilibre liquide-vapeur dans les systèmes binaires.....	20
3° Comparaison avec la loi de Raoult.....	21
4° Interprétation qualitative de la variation de la fraction molaire y_2 avec la pression.....	22
II. Relations entre $\log m$, ρ et $1/T$	23
1) Application de ces formules aux résultats expérimentaux obtenus sur la dissolution dans les gaz comprimés par divers auteurs.....	22
2) Essais d'interprétation.....	26
A) Interprétation de la relation expérimentale $\log m = A + B \rho$ à basse pression ($T = \text{Cte}$). 1° Comparaison à la formule (4).....	26
2° Comparaison à la formule de Poynting.....	26
3° Comparaison à la formule de Fowler et Guggenheim.....	26
B) La formule $\log m = C + D/T$ à basse pression et pour les solutions.....	27

C) Discussion des résultats à haute pression.....	27
1° Difficultés d'application des raisonnements théoriques valables à basse pression.....	27
2° Modification de la démonstration de Poynting pour tenir compte de la présence d'un gaz comprimé non parfait.....	28
3° Essai d'établissement d'une relation valable à des pressions plus élevées.....	30
4° Application de la discussion précédente à nos résultats expérimentaux (phénanthrène — azote).....	31
a) Mise en équation de nos résultats expérimentaux.....	31
b) tension de vapeur du phénanthrène solide.....	31
c) L'interaction entre les molécules.....	32
d) Les dissolutions dans l'hydrogène.....	33
5° Comparaison possible de la dissolution dans les gaz avec la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression.....	34

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA PERTURBATION DES RAIES SPECTRALES
PAR LA PRESSION JUSQU'À 1.200 KG/CM²

Chapitre Premier : Rappel des données théoriques et des résultats expérimentaux antérieurs

I. Définitions.....	37
II. Causes produisant un élargissement des raies spectrales.....	47
A) Élargissement indépendant de la densité du gaz.....	37
1 Largeur naturelle des raies.....	37
2 Élargissement par effet Doppler.....	37
B) Élargissement des raies spectrales sous l'influence de la pression.....	38
1 Élargissement dû aux forces de Van der Waals.....	38
2 Résonance entre atomes identiques.....	38
3 Élargissement dû à des particules électriquement chargées.....	38
III. Théories de l'élargissement des raies spectrales par pression d'un gaz étranger.....	39
1) La théorie des chocs.....	39
2) La théorie statistique.....	39
3) Cas général.....	40
IV. Examen rapide des résultats expérimentaux antérieurs obtenus en absorption avec des perturbateurs étrangers.....	40

Chapitre II : Mesure du déplacement et de l'élargissement des bandes et raies spectrales des quelques corps sous l'effet de la pression.

I. Déplacement des bandes d'absorption ultra-violettes du phénanthrène.....	44
---	----

II. Déplacement de la raie 2537 Å du mercure.....	42
---	----

III. Etude des raies 4044 et 4047 Å du potassium sous pression d'argon.....	43
---	----

IV. Essai de dissolution du sodium dans l'hydrogène et étude de la perturbation des raies D du sodium par l'azote et l'argon comprimés.....	44
---	----

1) Dissolution du sodium dans l'hydrogène.....	44
2) Déformation des raies d'absorption du sodium par l'argon et l'azote comprimés jusqu'à 1.000 kg/cm ²	45
3) Effet de la température.....	47
4) Nouvelle bande d'absorption du sodium en présence d'argon.....	47

V. Déplacement et déformation de la raie 1469 Å du xénon sous pression d'argon.....	47
---	----

Chapitre III : Interprétation et discussion

I. Essai d'interprétation qualitative des bandes qui accompagnent certaines raies en présence d'un gaz étranger.....	49
--	----

II. Comparaison de nos résultats aux prévisions de la théorie statistique (pour les raies D du sodium).....	50
---	----

III. Déplacement de la raie 1469 Å du xénon sous pression d'argon.....	52
--	----

CONCLUSION.....	55
-----------------	----

Bibliographie.....	56
--------------------	----

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA PLASTICITÉ DES MÉTAUX

ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Mai 1951.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

Vu

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH.

